

# Untersuchung des photochemischen Terpenoidabbaus in der Atmosphärensimulationskammer SAPHIR

Martin Kaminski





Forschungszentrum Jülich GmbH  
Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK)  
Troposphäre (IEK-8)

# **Untersuchung des photochemischen Terpenoidabbaus in der Atmosphären- simulationskammer SAPHIR**

Martin Kaminski

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 218

---

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-967-6



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.  
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der  
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten  
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber  
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH  
Zentralbibliothek, Verlag  
52425 Jülich  
Tel.: +49 2461 61-5368  
Fax: +49 2461 61-6103  
E-Mail: [zb-publikation@fz-juelich.de](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)  
[www.fz-juelich.de/zb](http://www.fz-juelich.de/zb)

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2014

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 218

D 38 (Diss., Köln, Univ., 2014)

ISSN 1866-1793  
ISBN 978-3-89336-967-6

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)  
unter [www.fz-juelich.de/zb/juwel](http://www.fz-juelich.de/zb/juwel)

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder  
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder  
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

***„Kein Problem widersteht lange dem Angriff beharrlichen Denkens.“***

*Voltaire*



## Kurzzusammenfassung

Das Hydroxylradikal (OH) ist tagsüber das Hauptoxidationsmittel in der Atmosphäre. Aktuelle Feldmesskampagnen zur Untersuchung der Radikalchemie in Waldgebieten haben große Unterschiede zwischen der gemessenen und der modellierten OH-Konzentration für Stickoxid arme Bedingungen und einer gleichzeitig von VOCs dominierten OH-Reaktivität  $k(\text{OH})$  gezeigt (Hofzumahaus et al., 2009; Lelieveld et al., 2008). Diese Beobachtungen wurden nur teilweise durch den Nachweis von neuen effektiven Reaktionswegen zur Regeneration von OH im Isopren-Oxidationsmechanismus erklärt (Fuchs et al., 2013; Whalley et al., 2011). Daher ist es wahrscheinlich, dass auch andere VOC-Spezies zu einer zusätzlichen OH-Recyclierung fähig sind. Neben Isopren gehören Monoterpene und 2-Methyl-3-buten-2-ol (MBO) zu den flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) mit den höchsten globalen Emissionraten. Aufgrund ihrer hohen Reaktivität mit OH können Monoterpene und MBO unter bestimmten Bedingungen die Radikalchemie in der Atmosphäre von Wäldern dominieren (Kim et al., 2013). In der vorliegenden Studie wurde der photochemische Abbaumechanismus von  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen, Limonen, Myrcen und MBO in der Atmosphärensimulationskammer SAPHIR untersucht. Der besondere Fokus der Untersuchung lag dabei auf der Analyse des Radikalbudgets während des Abbaus.

Der photochemische Abbau der fünf Terpenoide wurde in einer Serie geeigneter Experimente in den Jahren 2012 und 2013 untersucht. Die SAPHIR-Kammer war dazu mit Instrumenten zur Messung aller wichtigen OH-Vorläufer ( $\text{O}_3$ , HONO, HCHO), der untersuchten VOCs und seiner Hauptoxidationsprodukte, Instrumenten zur Messung der Radikalkonzentrationen (OH,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{RO}_2$ ), der OH-Reaktivität und der Photolysefrequenzen ausgestattet, um das Radikalbudget zu untersuchen. Alle Experimente wurden unter Stickoxid armen Bedingungen ( $\leq 2 \text{ ppb}$ ) und atmosphärischen Terpenoidkonzentrationen ( $\leq 5 \text{ ppb}$ ) mit und ohne die Zugabe von Ozon durchgeführt.

Der Vergleich der gemessenen Zeitreihen der atmosphärischen Spurengase mit Modellrechnungen unter Nutzung des atmosphärischen Boxmodells Master Chemical Mechanism (MCM) 3.2 zeigte, dass die MBO-Experimente gut vom Modell beschrieben werden konnten. Im Gegensatz zu MBO wurden die gemessenen OH- und  $\text{HO}_2$ -Konzentrationen in den Simulationen der  $\alpha$ -Pinen-,  $\beta$ -Pinen- und Limonen-Experimente systematisch unterschätzt. Zusätzlich wurde das gemessene  $k(\text{OH})$  vom MCM-Modell zunehmend nach der Injektion des VOCs in die Atmosphärensimulationskammer überschätzt. Eine Sensitivitätsstudie zeigte, dass die Überschätzung von  $k(\text{OH})$  auf das

angenommene Produktspektrum im MCM zurückgeführt werden kann. Obwohl das modellierte  $k(\text{OH})$  an die Messwerte angepasst wurde, wurden die gemessenen OH- und  $\text{HO}_2$ -Konzentrationen immer noch vom Modell unterschätzt. Modellsensitivitätsstudien zu zusätzlichen OH-Produktionstermen zeigten klar, dass die gemessenen OH- und  $\text{HO}_2$ -Konzentrationen nur durch die Einführung einer zusätzlichen  $\text{HO}_2$ -Quelle im Modell zufriedenstellend wiedergegeben werden.

Da der MCM gegenwärtig keinen Abbaumechanismus für Myrcen enthält, wurde anhand von Literaturdaten ein eigener Abbaumechanismus entwickelt. Erste Vergleiche von Simulationen mit den gemessenen Zeitreihen von  $k(\text{OH})$  zeigten, dass das gemessene  $k(\text{OH})$  nicht mit den bekannten Abbauprodukten von Myrcen wiedergegeben werden kann. Die starke Unterschätzung der gemessenen Konzentrationen der Stickoxide durch das Modell ist ein Hinweis auf die Bildung von Stickstoff speichernden Verbindungen im Abbau von Myrcen mit OH.

Die Ergebnisse der modellabhängigen Untersuchungen des Radikalbudgets werden gestützt durch die modellunabhängige Untersuchung des OH-Budgets. Für die Untersuchung des OH-Budgets wurden alle gemessenen OH-Produktionsterme mit der gemessenen OH-Destruktion verglichen. Innerhalb der Messgenauigkeit der verwendeten Instrumente ist das OH-Budget für alle untersuchten Terpenoidspezies geschlossen. Eine zusätzliche OH-Recyclierung oder primäre OH-Quellen können deshalb beim Abbau der untersuchten Terpene nur von geringer Bedeutung sein.

Damit weisen die Modellsimulationen der Monoterpenexperimente mit dem MCM zusammen mit der Untersuchung des OH-Budgets auf eine fehlende  $\text{HO}_2$ -Produktion im Abbaumechanismus der untersuchten Monoterpene hin.

## Abstract

The hydroxyl radical (OH) is the main oxidation agent in the atmosphere during day-time. Recent field campaigns studying the radical chemistry in forested areas showed large discrepancies between measured and modeled OH concentration at low NO<sub>x</sub> conditions and a VOC dominated OH reactivity  $k(\text{OH})$  (Hofzumahaus et al., 2009; Lelieveld et al., 2008). These observations were only partially explained by the evidence for new efficient hydroxyl radical regeneration pathways in the isoprene oxidation mechanism (Fuchs et al., 2013; Whalley et al., 2011). So it is likely that other VOC species are also capable of additional OH recycling. Beside isoprene monoterpenes and 2-methyl-3-buten-2-ol (MBO) belong to the volatile organic compound (VOC) species with the highest global emission rates. Due to their high reactivity towards OH, monoterpenes and MBO can dominate the radical chemistry of the atmosphere in forested areas under certain conditions (Kim et al., 2013). In the present study the photochemical degradation mechanism of  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, limonene, myrcene and MBO was investigated in the atmosphere simulation chamber SAPHIR. The focus of this study was in particular on the investigation of the radical budget in the degradation process.

The photochemical degradation of the five terpenoids was studied in a dedicated series of experiments in the years 2012 and 2013. The SAPHIR chamber was equipped with instrumentation to measure all important OH precursors (O<sub>3</sub>, HONO, HCHO), the parent VOC and its main oxidation products, radicals (OH, HO<sub>2</sub>, RO<sub>2</sub>), the total OH reactivity, and photolysis frequencies to investigate the radical budget in the chamber. All experiments were carried out under low NO<sub>x</sub> conditions ( $\leq 2$  ppb) and atmospheric terpene concentrations ( $\leq 5$  ppb) with and without the addition of ozone.

The intercomparison of the measured time series of the atmospheric trace gases with simulations using the atmospheric box model Master Chemical Mechanism (MCM) 3.2 showed that the MBO experiments could be described well by the MCM. In contrast to MBO the measured OH and HO<sub>2</sub> concentrations in the simulations of the  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene and limonene experiments were systematically underestimated. In addition the measured  $k(\text{OH})$  was overestimated increasingly by the MCM model after VOC injection in the atmosphere simulation chamber. A sensitivity study showed that this overestimation is related to the product spectrum assumed in the MCM model. Despite adjusting the modelled  $k(\text{OH})$  to the measured values the measured OH and HO<sub>2</sub> concentrations were still underestimated by the model. Model sensitivity studies on additional OH

production terms clearly showed that the measured OH and HO<sub>2</sub> concentrations can only be reproduced well by an additional HO<sub>2</sub> source in the model.

Because the current MCM model does not contain a degradation mechanism for myrcene an own mechanism was developed based on recent literature data. First comparisons of the simulations with the measured time series of  $k(\text{OH})$  showed that the known degradation products of myrcene were not sufficient to explain the measured  $k(\text{OH})$ . The strong underestimation of the measured nitrogen oxide concentrations by the model is an indicator for the formation of nitrogen containing compounds in the degradation of myrcene with OH.

The results of the model dependent studies of the radical budget are supported by a model independent investigation of the OH budget. For the investigation of the OH budget all measured OH production terms were compared to the measured OH destruction. Within the limits of accuracy of the instruments the OH budget is balanced for all investigated terpenoid species. Additional OH recycling or primary OH production processes can therefore be only of minor importance in the oxidation of the investigated terpenoids with OH.

Thereby the model simulations of the monoterpene experiments with MCM together with the OH budget analysis indicate a missing HO<sub>2</sub> production term in the photochemical degradation mechanism of the investigated monoterpenes.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung und Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2. Troposphärische Reaktionen der Terpenoide</b>	<b>5</b>
2.1 OH-Reaktion	5
2.2 Ozonolyse	9
2.3 Bildung von organischen Nitraten und Peroxyacylnitraten	10
<b>3. Experimentelle Methoden</b>	<b>12</b>
3.1 VOC-Messung mittels Gaschromatographie	12
3.1.1 Probenanreicherung	14
3.1.2 Substanztrennung und Detektion	15
3.1.3 Kalibrierung	17
3.2 Optimierung des VOC-Messsystems	20
3.2.1 Interner Standard	20
3.2.2 Einfluss der VOC-Gesamtmenge auf die Massenspektrometerempfindlichkeit	23
3.2.3 Wassereinfluss	25
3.2.4 Ozoneinfluss	28
3.2.5 Thermischer Zerfall und Isomerisierung	30
<b>4. SAPHIR-Experimente</b>	<b>34</b>
4.1 SAPHIR	34
4.1.1 Aufbau und Instrumentierung	34
4.1.2 Dosierung von Spurengasen und VOCs	38
4.1.3 Charakterisierung der spezifischen Kammereigenschaften	39
4.2 Radikalmessungen an SAPHIR	40
4.3 Messung der OH-Reaktivität	43
4.4 Experimentablauf	44
<b>5. Analyse der experimentellen VOC-Daten</b>	<b>48</b>
5.1 VOC-Messgerätevergleich	48
5.1.1 Korrelation der GC-Systeme	48
5.1.2 Korrelation GC-Systeme mit dem PTRMS	50
5.1.3 Vergleich der bestimmten VOC-Injektionsmengen	55

5.2	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion der untersuchten Terpenoide mit OH	58
5.3	Produktausbeuten der VOC-Oxidationsversuche	62
<b>6.</b>	<b>MCM-Simulationsrechnungen der VOC-Oxidationsexperimente</b>	<b>69</b>
6.1	Simulation von Kammerexperimenten	69
6.2	Referenzexperimente	71
6.3	2-Methyl-3-buten-2-ol	75
6.4	$\beta$ -Pinen	79
6.5	Limonen	89
6.6	$\alpha$ -Pinen	98
6.7	Zusammenfassung der Ergebnisse der MCM-Simulationsrechnungen	107
6.8	Entwicklung eines Boxmodells für den photochemischen Abbau von Myrcen	108
<b>7.</b>	<b>OH-Budget-Analyse</b>	<b>117</b>
<b>8.</b>	<b>Vergleich der Ergebnisse der SAPHIR-Experimente mit Feldstudien</b>	<b>121</b>
<b>9.</b>	<b>Zusammenfassung und Fazit</b>	<b>127</b>
<b>10.</b>	<b>Summary</b>	<b>130</b>
<b>11.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>133</b>
<b>12.</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>142</b>
<b>13.</b>	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>143</b>
<b>14.</b>	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>148</b>
<b>Anhang</b>		<b>I</b>
	Anhang A: Zusammensetzung der verwendeten Gasstandards	I
	Anhang B: Kanisterinjektionen	II
	Anhang C: Ausbeuten der VOC-Oxidationsversuche 2012	III
	Anhang D: Myrcenmodell	IV

**Danksagung**

**Erklärung**

**Lebenslauf**



## 1. Einleitung und Motivation

Flüchtige organische Verbindungen (VOCs = volatile organic compounds) werden in großen Mengen täglich in unsere Atmosphäre emittiert. Dabei übersteigen die globalen biogenen VOC-Emissionen durch Vegetation (1089 Tg/yr Guenther et al. (2012)) die globalen anthropogenen Emissionen (110 Tg/yr Piccot et al. (1992)) um etwa das Zehnfache. Nach Isopren (2-Methylbuta-1,3-dien) mit einer Emissionsrate von 535 Tg/yr sind Monoterpene ( $C_{10}H_{16}$ ) laut Guenther et al. (2012) die VOC-Substanzklasse mit der größten globalen Emissionsrate (162 Tg/yr). Den großen Emissionsraten stehen in der Atmosphäre verschiedene Verlustprozesse gegenüber. Da Monoterpene und Isopren ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind, werden diese Substanzen schnell durch die Addition von Hydroxylradikalen (OH), Nitratriadikalen ( $NO_3$ ) und Ozon an die Doppelbindungen im Molekül umgesetzt. Die durchschnittliche atmosphärische Lebensdauer der Verbindungen beträgt somit nicht mehr als einige Stunden. Zusammen mit der Ozonolyse ist die Reaktion mit OH bei den Terpenen für den photochemischen Abbau am Tag die bedeutendste Senke. Über Nacht dominiert die Reaktion von Terpenen mit Nitratriadikalen sowie Ozon den atmosphärenchemischen Abbau (Atkinson und Arey, 2003; Calogirou et al., 1999). Die genannten Abbauprozesse führen zur Bildung von weniger reaktiven polaren Reaktionsprodukten, die über trockene oder nasse Deposition aus der Atmosphäre entfernt oder weiter durch OH,  $NO_3$  und Ozon oxidiert werden. In Gegenwart von Stickoxiden ( $NO_x = NO + NO_2$ ) trägt der Abbau von VOCs zudem maßgeblich zur Produktion von Ozon in der Troposphäre bei (Finlayson-Pitts und Pitts, 2000). Die Eigenschaft der Terpenabbauprodukte, in hohem Maß auf Partikeln zu kondensieren, führt zu ihrer großen Bedeutung bei der Bildung von sekundärem organischen Aerosol (SOA) (Seinfeld und Pandis, 2006).

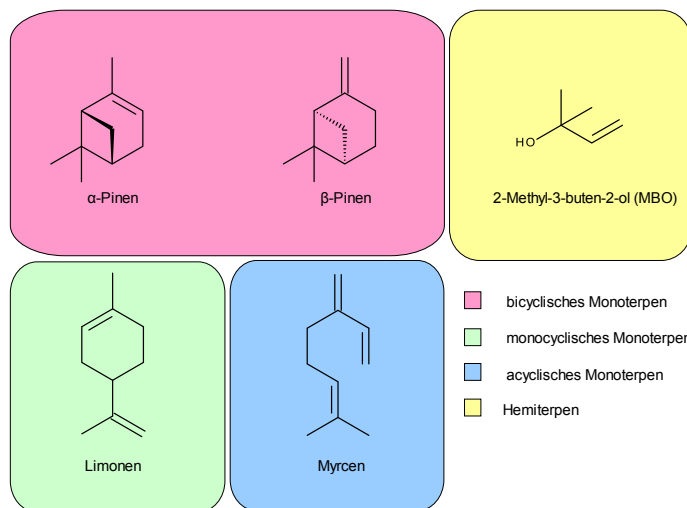
Über mehrere Jahrzehnte sind in Labor- und Kammerversuchen für zahlreiche VOCs die Abbaupfade und deren Kinetik charakterisiert worden (Atkinson et al., 2006). Das besondere Ziel der lange Zeit in sogenannten „Smogkammern“ durchgeführten Untersuchungen war es die photochemische Ozon- und Oxidantienbildung zu quantifizieren. Dazu wurde der photochemische Abbau verschiedener VOCs unter sehr hohen VOC- und  $NO_x$ -Konzentrationen (zum Teil im ppm-Maßstab) untersucht. Um daraus Vorhersagen zur Luftqualität und zum regionalen Klima abzuleiten, wurden die gewonnenen Informationen in atmosphärenchemischen Modellen zusammengefasst (Jenkin et al., 1997; Saunders et al., 2003; Stockwell et al., 1997).

Die entwickelten Modelle wurden durch Anwendung auf umfangreiche Datensätze aus verschiedenen Feldmesskampagnen auf ihre Vorhersagekraft überprüft. Ein besonders großes Defizit besteht in der Vorhersage der OH-Konzentration im Falle niedriger  $NO_x$ -Konzentrationen bei gleichzeitiger hoher OH-Reaktivität, die durch VOCs dominiert wird. (Hofzumahaus et al., 2009; Lelieveld et al., 2008). Hierbei waren die gemessenen OH-Konzentrationen bis zu 10-mal höher als vom Modell berechnet. Der Grund ist, dass im Gegensatz zu den Smogkammerexperimenten in biogen geprägten Gebieten mit niedrigen  $NO_x$ -Emissionen langsamere radikalche-

mische Reaktionen (z. B. unimolekulare Isomerisierungs- und Zerfallsreaktionen) an Bedeutung gewinnen. Basierend auf quantenchemischen Rechnungen und weiteren Kammerversuchen wurden die Modelle deshalb um diese neuen OH-Recyclierungswege für Isopren ergänzt (Fuchs et al., 2013; Paulot et al., 2009; Peeters und Muller, 2010). Die Integrierung dieser Reaktionspfade in die Modellrechnungen reicht jedoch nicht aus die gemessene OH-Konzentration für alle Feldmesskampagnen vollständig zu erklären. Deshalb stellt sich die Frage, ob auch andere VOC-Spezies neben Isopren befähigt sind, OH über bisher unentdeckte Reaktionswege zurückzubilden. Die bei den Feldversuchen beobachtete Diskrepanz zwischen gemessener und modellierter OH-Konzentration in den von Monoterpenemissionen dominierten Morgenstunden der Feldversuche hat zu der Hypothese geführt, dass unter Stickoxid armen Bedingungen Monoterpene in der Lage sein könnten OH ebenfalls auf zusätzlichen Reaktionspfaden zu recyceln (Whalley et al., 2011). Quantenchemische Berechnungen von Silva et al. (2009) für Isopren zeigen eine mögliche Übertragbarkeit der Isopren-Recyclierungsmechanismen auf Terpene mit einer Dienstruktur wie zum Beispiel Myrcen.

Bisherige Untersuchungen zum photochemischen Abbau von Monoterpenen haben sich häufig mit dem Nachweis primärer und sekundärer Abbauprodukte, der Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten sowie dem Aerosolbildungspotential von Monoterpenen beschäftigt (Atkinson et al., 1986; Eddingsaas et al., 2012; Lee et al., 2006). Die gewählten Terpenkonzentrationen bei diesen Untersuchungen lagen in den meisten Fällen weit über den in der Atmosphäre typischen Konzentrationen (100ppt-5ppb). Studien zu  $\text{HO}_x$ -Recyclierungsmechanismen ( $\text{HO}_x = \text{OH} + \text{HO}_2$ ) waren bisher mangels direkter Messungen von Hydroxyl(OH)-, Hydroperoxy( $\text{HO}_2$ )- und Alkylperoxy( $\text{RO}_2$ )-Radikalen nicht möglich.

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde erstmals die Oxidation von Monoterpenen durch OH unter atmosphärischen Bedingungen untersucht. Der Schwerpunkt der Untersuchung lag dabei auf der Messung und Modellierung der involvierten Radikalspezies (OH,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{RO}_2$ ). Dazu wurden die vier Monoterpene  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen, Limonen und Myrcen als repräsentative Modellsubstanzen ausgewählt. Die vier Terpene gehören in Bezug auf ihre Emissionsraten zu den global bedeutendsten Verbindungen (Guenther et al., 2012) und repräsentieren alle drei Strukturklassen der Monoterpene (Abbildung 1). Weiterhin wurden Experimente zum Abbau des Hemiterpens 2-Methyl-3-buten-2-ol (MBO) durchgeführt. MBO kann mit einer Emissionsstärke von 2.2 Tg/yr (Guenther et al., 2012) vegetationsbedingt lokal als dominierende VOC-Spezies auftreten (Kim et al., 2013). Bisherige Studien zum Abbau von MBO (Carrasco et al., 2007) werden hier jedoch durch die direkten OH-,  $\text{HO}_2$ - und  $\text{RO}_2$ -Messungen ergänzt, ein wichtiger Schritt zum verbesserten Verständnis des Abbaus.



**Abbildung 1: Strukturelle Einteilung der während der Messkampagne untersuchten Modellsubstanzen α-Pinen, β-Pinen, Limonen, Myrcen und 2-Methyl-3-buten-2-ol**

Bei den von August bis September 2012 an SAPHIR (Simulation of Atmospheric PHotochemistry In a large Reaction chamber) in Jülich durchgeführten VOC-Oxidationsversuchen wurden zwei Ziele verfolgt: Erstens sollte aus anhand entsprechend durchgeführten Experimenten die OH-Produktions- und Destruktionsrate aus den an SAPHIR gemessenen atmosphärischen Schlüsselparametern direkt berechnet werden. Die Differenz zwischen experimentell ermittelter OH-Produktions- und Destruktionsrate gibt dabei einen direkten Hinweis auf mögliche im OH-Budget fehlende Produktionsterme. Für die Analyse des OH-Budgets wurden die fünf Modellverbindungen einzeln in atmosphärischen Konzentrationen ( $\leq 5$  ppb) in die SAPHIR Atmosphärensimulationskammer injiziert und der Abbau durch OH unter Stickoxid armen Bedingungen ( $\leq 2$  ppb) verfolgt. Die Kammer war zu diesem Zweck mit Messgeräten zur quantitativen Bestimmung aller wichtigen OH-Vorläufersubstanzen wie Ozon ( $O_3$ ), salpetrige Säure ( $HONO$ ) und Formaldehyd ( $HCHO$ ) ausgestattet. Auch die Konzentration der untersuchten VOCs, ihrer primären Abbauprodukte sowie die Radikalkonzentrationen von OH,  $HO_2$  und  $RO_2$  wurden instrumentell bestimmt. Der Gesamtverlust von OH in SAPHIR wurde durch ein OH-Lebensdauer-Instrument ermittelt. Weiterhin sind die Photolysefrequenzen, die Konzentration der atmosphärischen Spurengase  $CO_2$ , NO,  $NO_2$ , CO und  $CH_4$  sowie die Partikelzahl, Größenverteilung und Zusammensetzung des in den Versuchen gebildeten Aerosols gemessen worden.

Alle Experimente wurden unter Nutzung eines eindimensionalen atmosphärenchemischen Boxmodells simuliert. Als Modell für α-Pinen, β-Pinen, Limonen und MBO diente der von Jenkin et al. (1997) und Saunders et al. (2003) entwickelte Master Chemical Mechanism (MCM) in der



Version 3.2. Die aufgenommenen Zeitreihen der atmosphärischen Schlüsselverbindungen wurden mit den vom MCM berechneten Konzentrationsverläufen verglichen und in verschiedenen Sensitivitätsstudien der Einfluss der Variation einzelner Modellparameter auf die Modellergebnisse gezeigt. Da für Myrcen noch kein atmosphärenchemisches Modell verfügbar war, wurde anhand von bisherigen Literaturdaten zu Produktausbeuten und Geschwindigkeitskonstanten (Atkinson et al., 1986; Böge et al., 2013; Reissell et al., 2002) ein eigenes nicht explizites Boxmodell entwickelt und auf seine Anwendbarkeit hin getestet. Der während der Terpenkampagne gewonnene umfangreiche Datensatz verschiedener Instrumente zur Bestimmung von VOC-Konzentrationen wurde außerdem für einen Messgerätevergleich genutzt. Dazu wurden sowohl die VOC-Injektionsmengen in SAPHIR als auch der zeitliche Verlauf der VOC-Konzentrationen verschiedener Messgeräte miteinander verglichen und diskutiert.

## 2. Troposphärische Reaktionen der Terpene

Terpene, oder auch Isoprenoide genannt, sind eine heterogene Gruppe von Naturstoffen, die biosynthetisch durch die Verknüpfung von Isopentenylidiphosphat-Einheiten (IPDP, „aktiviertes Isopren“) aufgebaut werden. Über die Anzahl  $n$  der im Molekül enthaltenen Isopren-Einheiten werden die Terpene in verschiedene Strukturunterklassen eingeteilt (Herrmann, 2010). Für die Atmosphärenchemie sind Hemiterpene, Monoterpene und Sesquiterpene von besonderer Bedeutung (Atkinson und Arey, 2003). Die hier untersuchten Verbindungen fallen in die Verbindungsklassen der Monoterpene ( $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen, Limonen, Myrcen) und Hemiterpene (MBO).

**Tabelle 1: Einteilung der Terpene in Strukturunterklassen**

Anzahl $n$	Substanzklasse
1	Hemiterpene
2	Monoterpene
3	Sesquiterpene
4	Diterpene
$n$	Polyterpene

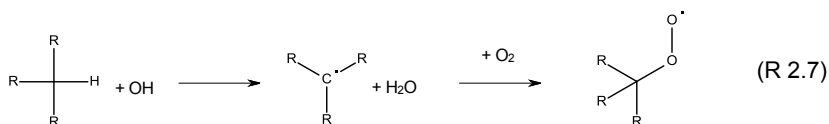
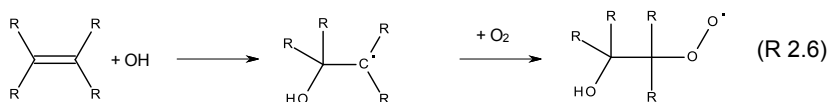
### 2.1 OH-Reaktion

Eine der Hauptsinken von Terpenen in der Atmosphäre ist die Reaktion mit dem Hydroxylradikal (OH). Beim OH-Radikal handelt es sich um eine sehr reaktive und kurzlebige Radikalspezies. Der Abbau der meisten oxidierbaren Substanzen in der Atmosphäre wird durch die Reaktion mit OH eingeleitet. Weshalb das OH-Radikal auch umgangssprachlich als das „Waschmittel der Atmosphäre“ bezeichnet wird. Die größte globale Primärquelle für OH-Radikale ist die Photolyse von Ozon. Ozon wird photolytisch zu einem Sauerstoffmolekül  $O_2$  und einem angeregten Singulett-Sauerstoffatom  $O(^1D)$  gespalten (R 2.1). Der größte Teil der bei Photolyse entstehenden reaktiven Singulett-Sauerstoffatome wird durch einen Stoßpartner zu weniger reaktiven Triplett-Sauerstoffatomen  $O(^3P)$  umgesetzt (R 2.2). Der andere Teil der Singulett-Sauerstoffatome reagiert mit Wasserdampf unter Bildung von zwei OH-Radikalen (R 2.3). Weitere lokal oder regional bedeutende OH-Primärquellen sind die Photolyse von salpetriger Säure (HONO) und Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ) (R 2.4, R 2.5).



Die Oxidation von Terpenoiden mit OH erfolgt über zwei verschiedene Reaktionsmechanismen. Besitzt das VOC eine Doppelbindung, wird OH bevorzugt an die Doppelbindung addiert. In der nachfolgenden Reaktion des entstandenen Zwischenprodukts mit Sauerstoff entsteht ein Hydroxyalkylperoxyradikal (R 2.6).

Der zweite Reaktionsmechanismus ist die Wasserstoffabstraktion. OH entfernt dabei ein Wasserstoffatom aus dem VOC und wird dabei zu Wasser umgesetzt. Das entstehende Radikal reagiert mit Sauerstoff zu einem Alkylperoxyradikal (R 2.7). Allgemein erfolgt die Addition von OH an die Doppelbindung schneller als die Wasserstoffabstraktion. Da alle Monoterpene und MBO ein bis drei Doppelbindungen besitzen, werden sie hauptsächlich über OH-Addition von OH oxidiert (Atkinson und Arey, 2003; Calogirou et al., 1999; Calvert et al., 2000).



Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt dabei mit steigender Anzahl der Doppelbindungen im Molekül zu. Die mittlere atmosphärische Lebensdauer aller untersuchten VOCs für die Reaktion mit OH und Ozon ist in Tabelle 2 angegeben. Aufgrund seiner drei Doppelbindungen wird Myrcen am schnellsten von OH oxidiert. Die höchsten Lebensdauern weisen MBO,  $\alpha$ -Pinen und  $\beta$ -Pinen auf, da diese Verbindungen nur eine Doppelbindung besitzen.

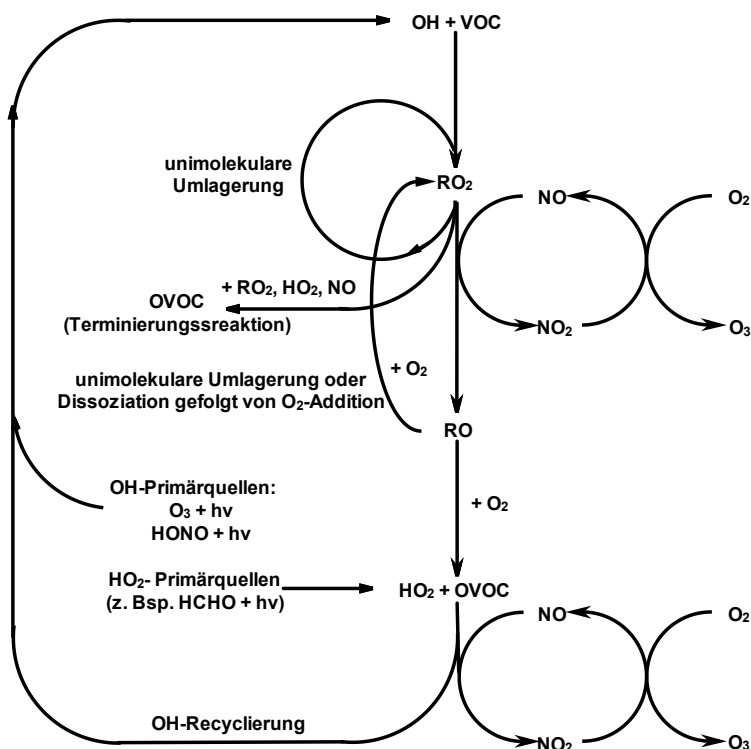
**Tabelle 2: Mittlere Lebensdauer der bei der Messkampagne untersuchten VOCs mit OH und Ozon (übernommen aus Atkinson und Arey (2003))**

Verbindung	Lebensdauer für die Reaktion mit	
	OH <sup>a</sup>	O <sub>3</sub> <sup>b</sup>
MBO	2.4 h	1.7 d
$\alpha$ -Pinen	2.6 h	4.6 h
$\beta$ -Pinen	1.8 h	1.1 d
Limonen	49 min	2.0 h
Myrcen	39 min	50 min

<sup>a</sup> mittlere angenommene OH-Konzentration  $2.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$

<sup>b</sup> mittlere angenommene Ozonkonzentration  $7.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$

Wichtige bekannte Reaktionen nach dem Angriff von OH an das VOC sind in Abbildung 2 schematisch zusammengefasst:

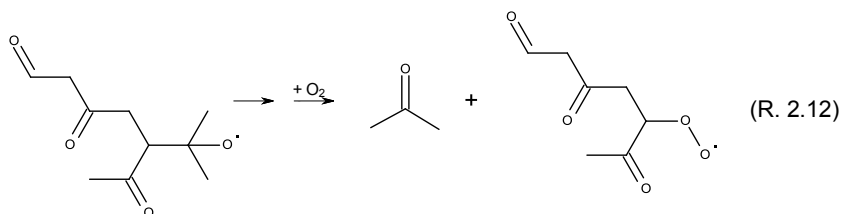
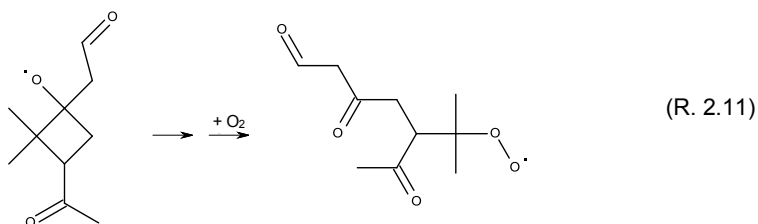
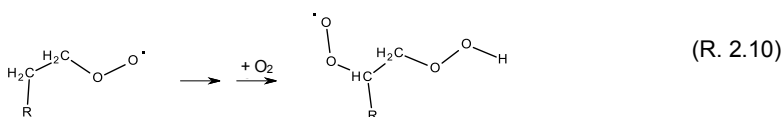


**Abbildung 2: Schematischer Abbau eines VOCs mit OH in Gegenwart von NO unter Einbeziehung aller Radikalquellen und Senken**

Nach der Initialisierung der Oxidation des VOCs durch die Reaktion mit OH können die entstandenen RO<sub>2</sub>-Radikale über verschiedene Reaktionspfade weiter umgesetzt werden. Die Reaktion von RO<sub>2</sub>-Radikalen mit NO führt zur Bildung von RO-Radikalen und NO<sub>2</sub>. Die RO-Radikale reagieren mit dem Sauerstoff der Luft zu oxigenierten VOCs (OVOC) und HO<sub>2</sub>. Über diesen Reaktionspfad werden beim Abbau der untersuchten Terpene ausschließlich Aldehyde und Ketone als Primärprodukte (OVOCs) gebildet. Über eine weitere Reaktion mit NO reagieren die ebenfalls entstandenen HO<sub>2</sub>-Radikale zu NO<sub>2</sub> und OH. Ein Teil des bei der Oxidation des VOCs verbrauchten OHs wird somit über den beschriebenen Reaktionspfad zurückgebildet. Man spricht deshalb auch von OH-Recycling. Das bei der Reduktion der RO<sub>2</sub>- und HO<sub>2</sub>-Radikale gebildete NO<sub>2</sub> kann photolytisch zu NO und O(<sup>3</sup>P) gespalten werden (R 2.8). O(<sup>3</sup>P) reagiert mit einem Sauerstoffmolekül zu Ozon (R 2.9). Die Oxidation von VOCs trägt bei Vorhandensein von Stickoxiden so zur Bildung von Ozon in der Troposphäre bei.



Anstatt von NO-Radikalen reduziert zu werden, können RO<sub>2</sub>-Radikale auch mit anderen Radikalen in einer Radikal-Terminierungsreaktion zu stabilen Produkten reagieren. Durch die Reaktionen von RO<sub>2</sub>-Radikalen mit NO-, HO<sub>2</sub>- und RO<sub>2</sub>-Radikalen werden organische Nitrate, Hydroperoxide, Carbonylverbindungen und Alkohole gebildet. Diese Reaktionspfade stellen eine signifikante Radikalsenke im VOC-Abbau dar.



Neben den beschriebenen Reaktionen können RO<sub>2</sub>-Radikale in intramolekularen Umlagerungsreaktionen (H-Shift R. 2.10) in andere RO<sub>2</sub>-Spezies überführt werden (Orlando und Tyndall, 2012). Diese Umlagerungen können durch die Produktion anderer RO<sub>2</sub>-Spezies zur Bildung zusätzlicher Abbauprodukte im Mechanismus führen. Durch eine Ringöffnungsreaktion des RO-Radikals (R. 2.11), einen H-Shift oder eine Dissoziationsreaktion (R. 2.12) kann außerdem bei einer anschließenden Reaktion mit Sauerstoff wieder ein RO<sub>2</sub>-Radikal aus einem RO-Radikal entstehen (MCM, 2012). Auf diese Weise können VOCs durch eine einmalige Reaktion mit OH mehrfach oxidiert werden. Diese Prozesse sind vor allem für die Aerosolbildung von Bedeutung, weil die entstehenden hochoxidierten VOCs leicht auf Partikeln kondensieren.

## 2.2 Ozonolyse

Neben der Reaktion mit OH stellt die Ozonolyse der Terpene die wichtigste atmosphärische Senke für diese Substanzklasse am Tag dar. Der Abbau von Terpenen erfolgt durch die Addition von Ozon an die Doppelbindung. Das dabei entstehende energiereiche Ozonid zerfällt in der Folgereaktion unter Bildung einer Carbonylverbindung sowie eines angeregten Criegee-Biradikals (Abbildung 3). Angeregte Criegee-Biradikale werden auf zwei Reaktionspfaden weiter umgesetzt. Erstens können angeregte Criegee-Biradikale durch eine Stoßreaktion ihre Überschussenergie auf einen Stoßpartner übertragen. Die gebildeten stabilisierten Criegee-Biradikale sind in der Lage mit verschiedenen atmosphärischen Spurengasen ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ , VOCs) zu reagieren. Die in der Atmosphäre überwiegende Reaktion von stabilisierten Criegee-Biradikalen mit Wasser führt zur Bildung von organischen Hydroperoxiden. Diese zerfallen teilweise zu Carbonylverbindungen und Wasserstoffperoxid oder zu Carbonsäuren und Wasser (Atkinson und Arey, 2003).

Der zweite mögliche Reaktionspfad für angeregte Criegee-Biradikale sind unimolekulare Zerfalls- bzw. Isomerisierungsreaktionen. Für diese Reaktionen werden in der Literatur (Calvert et al., 2000) drei verschiedene Kanäle diskutiert:

1. die Bildung von Epoxiden unter Abspaltung von molekularem Sauerstoff
2. die Bildung und der nachfolgende Zerfall reaktiver Ester
3. die Bildung und der nachfolgende Zerfall reaktiver Hydroperoxide

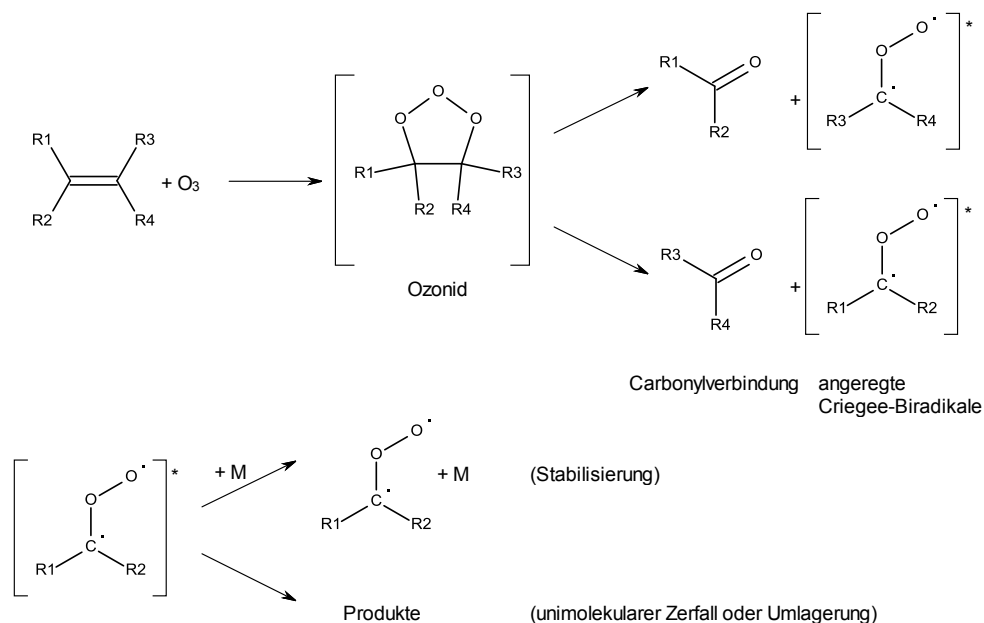


Abbildung 3: Ozonolyse von Terpenen (nach Tillmann (2008))

Der für die Monoterpene bedeutendste Reaktionspfad ist der dritte Kanal. Der Zerfall der reaktiven Hydroperoxide führt zur Bildung von OH-Radikalen und von substituierten Alkylradikalen, die mit Sauerstoff weiter zu RO<sub>2</sub> reagieren. Die OH-Ausbeuten der Ozonolyse aller untersuchten Substanzen sind in Tabelle 3 angegeben. Die hohen OH-Ausbeuten für Limonen, α-Pinen und Myrcen führen zusammen mit der geringen Lebensdauer dieser Substanzen mit Ozon dazu (Tabelle 2), dass die Ozonolyse von Limonen, α-Pinen und Myrcen sowohl bei Tag als auch bei Nacht eine signifikante OH-Quelle in der Atmosphäre darstellt.

**Tabelle 3: Substanzspezifische OH-Ausbeuten  $\eta_{\text{OH}}$  der Ozonolyse der VOCs**

Verbindung	OH-Ausbeute $\eta_{\text{OH}}$ in %
MBO	19 <sup>a</sup>
β-Pinen	24 <sup>b</sup>
Limonen	67 <sup>c</sup>
α-Pinen	77 <sup>c</sup>
Myrcen	63 <sup>c</sup>

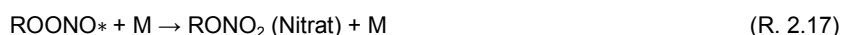
<sup>a</sup>Alvarado et al. (1999), <sup>b</sup>Rickard et al. (1999), <sup>c</sup>Aschmann et al. (2002)

## 2.3 Bildung von organischen Nitraten und Peroxyacylnitraten

Die Reaktion von RO<sub>2</sub>-Radikalen mit NO führt zur Bildung von RO-Radikalen (R. 2.13), die wiederum mit Sauerstoff zu einem oxigenierten VOC sowie HO<sub>2</sub> reagieren (R. 2.14). In einem weiteren Reaktionsschritt wird HO<sub>2</sub> in einer zweiten Reaktion mit NO zu OH reduziert (R. 2.15).



Alternativ zu R. 2.13 kann NO auch mit RO<sub>2</sub>-Radikalen stabile Produkte bilden. Die Reaktion von NO mit RO<sub>2</sub> führt zunächst zur Bildung eines instabilen Peroxynitrits (R. 2.16), das im zweiten Reaktionsschritt über zwei Kanäle umgesetzt wird. Trifft das Peroxynitrit auf einen Stoßpartner, kann die bei der Addition von NO an das RO<sub>2</sub>-Radikal entstehende Überschussenergie abgeführt werden und es entsteht ein stabiles organisches Nitrat (R. 2.17). Auf dem zweiten Reaktionspfad (R. 2.18) zerfällt das instabile Peroxynitrit aufgrund der Überschussenergie zu einem RO-Radikal und NO<sub>2</sub> (Koppmann, 2008).



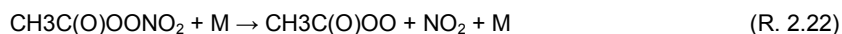


Untersuchungen zum Verzweigungsverhältnis der Reaktionen R. 2.17 und R. 2.18 zeigen, dass der Anteil der über Reaktion R. 2.17 gebildeten organischen Nitrats mit zunehmender Kohlenstoffanzahl im Molekül zunimmt (Arey et al., 2001; O'Brien et al., 1998). Die aus den Untersuchungen mit n-Alkanen vorhergesagten Nitratausbeuten für Monoterpene von ca. 20% konnten in mehreren Studien bestätigt werden (Nozière et al., 1999; Spittler, 2001). Die Nitratbildung führt somit im Abbau von Monoterpenen zum Aufbau eines signifikanten Stickstoffreservoirs, das gleichzeitig zu einer Reduzierung der Ozonproduktion sowie der OH-Recyclierung führt. Für MBO ist aufgrund der geringeren Kohlenstoffanzahl im Molekül die Nitratbildung von geringerer Bedeutung (6.4% Nitratausbeute, MCM (2012)). Neben der Bildung von organischen Nitraten existieren in der Atmosphäre noch weitere Radikalabbruchreaktionen von  $\text{RO}_2$ -Radikalen mit Stickoxiden. Die Reaktion von  $\text{RO}_2$ -Radikalen mit  $\text{NO}_2$  kann zur Bildung von Peroxynitraten führen (R. 2.19).



Acylperoxyradikale (R. 2.20), die aus Aldehyden via H-Abstraktion durch OH gebildet werden, können mit  $\text{NO}_2$  zu Peroxyacetylnitraten umgesetzt werden (R. 2.21). Da die Addition von OH an Doppelbindungen hauptsächlich zur Bildung von Ketonen und Aldehyden als stabile Primärprodukte führt, kann die Bildung von Peroxyacetylnitraten sowohl für MBO als auch für die Monoterpene zum Aufbau eines weiteren wichtigen Stickstoffreservoirs führen.

Ob es sich bei der Bildung von organischen Nitraten und Peroxyacetylnitraten um eine permanente oder temporäre Senke für Stickoxide handelt, ist von verschiedenen Bedingungen abhängig. Organische Nitrats werden durch die Reaktion mit OH, Photolyse sowie trockene und nasse Deposition aus der Atmosphäre entfernt. Dabei wird ein Teil des enthaltenen Stickstoffs wieder in Form von Stickoxiden freigesetzt. Olefinische Nitrats können außerdem durch die Reaktion mit  $\text{NO}_3$  und Ozon weiter oxidiert werden.

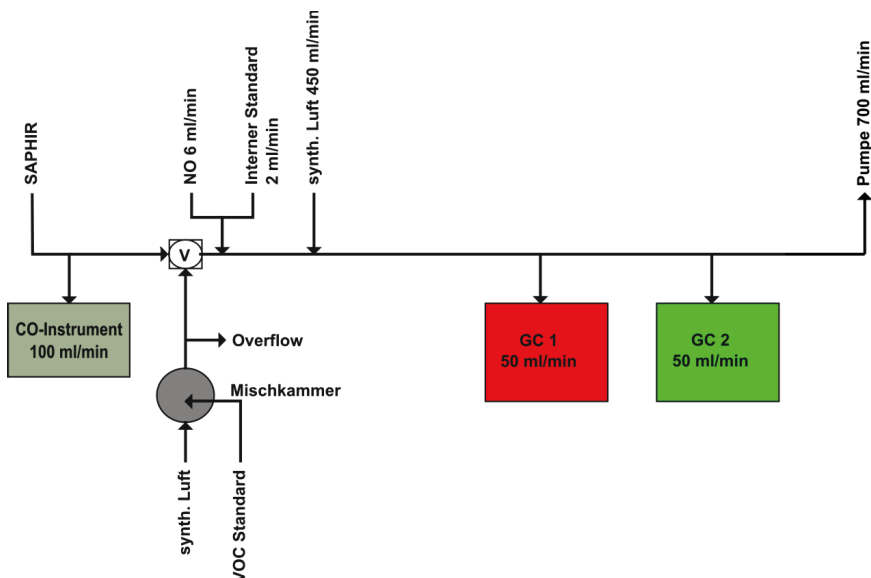


Peroxyacetylnitrats werden ähnlich wie organische Nitrats durch die Reaktion mit OH, Photolyse sowie trockene und nasse Deposition aus der Atmosphäre entfernt. Der dominierende Verlustprozess ist jedoch der thermische Zerfall. Die Zerfallsreaktion führt zum Beispiel bei Peroxyacetylnitrat zur Bildung von  $\text{NO}_2$  sowie des  $\text{RO}_2$ -Radikals  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  (R. 2.22).

### 3. Experimentelle Methoden

#### 3.1 VOC-Messung mittels Gaschromatographie

Bei der Gaschromatographie handelt es sich um das zurzeit am weitesten etablierte Analysenprinzip zur Identifizierung und Quantifizierung von VOCs in Außenluftproben. Zur VOC-Analytik werden an der SAPHIR Atmosphärensimulationskammer zwei Gaschromatographen (GCs) 7890N (Agilent, Santa Clara, CA. USA) mit jeweils zwei Detektoren parallel betrieben. In Abbildung 4 ist das Analysensystem vereinfacht als Flussschema dargestellt.



**Abbildung 4:** Schematischer Aufbau des VOC-Analysensystems für die Messkampagne, dargestellt sind die Probenentnahmestellen der beiden Gaschromatographen (GC 1 und GC 2) und des CO-Instruments, sowie die Zugabestellen für das NO-Prüfgas, den internen Standard und die zur Verdünnung verwendete synthetischen Luft. Über ein Ventil (V) kann der Probenluftstrom zwischen SAPHIR und der Mischkammer umgeschaltet werden.

Beide Gaschromatographen sind mit einer auf 70°C beheizten Probenleitung aus Silcosteel (Restek GmbH, Bad Homburg, Deutschland) verbunden. Dabei handelt es sich um Stahl, der mit einer amorphen Siliciumschicht passiviert wurde. Eine zusätzlich zu den Gaschromatographen angeschlossene Pumpe sorgt für einen ausreichenden Gasfluss über die Probennahmeleitung. Direkt nach dem Ventil (V) wird dem aus SAPHIR oder der Mischkammer kommenden Probenluftstrom der interne Standard und NO (Prüfgas 90ppm) über separate Massenflussregler zugesetzt. Anschließend wird das Gasgemisch nochmals durch Zugabe von synthetischer Luft verdünnt. Hat die Probenluft die Gaschromatographen erreicht, lässt sich die angewendete Analysenmethode in die drei Schritte Probennahme, Trennung und Detektion unterteilen. Da an der SAPHIR Atmosphärensimulationskammer VOC-Abbauprozesse bei atmosphärischen

Konzentrationen (VOC-Konzentrationen im ppb- und sub-ppb-Bereich) untersucht werden, ist eine Aufkonzentrierung der Analyten während der Probennahme nötig. Die Probennahme erfolgt deshalb mittels eines Thermodesorptionssystems TDSG (Gerstel, Mülheim, Deutschland). Die VOCs werden dabei auf Thermodesorptionsröhrchen (6 mm Innendurchmesser), befüllt mit einem Carbotrap 300 Multibett, adsorbiert. Durch Anordnung der Adsorbentien in steigender Adsorptionsstärke können VOCs verschiedener Polarität und Kohlenstoffatomanzahl simultan angereichert werden. Dadurch wird es möglich Alkane, Aromaten, Alkene, Ketone, Ester, Ether, Aldehyde und Alkohole mit einer Kohlenstoffanzahl von 1-12 Kohlenstoffatomen parallel anzureichern und wieder quantitativ zu desorbieren. In einem anschließenden zweiten Anreicherungsschritt werden die Analyten durch Thermodesorption vom TDSG quantitativ in das Kaltaufgabesystem KAS 4 (Gerstel, Mülheim, Deutschland) überführt. Dabei handelt es sich um einen kryogen gekühlten ungepackten Glasliner (2 mm Innendurchmesser). Mittels schnellen Aufheizens des Kaltaufgabesystems (12-16°C/s) erfolgt die Injektion der Analyten auf die Kapillarsäule. In Abhängigkeit der Polarität und Siedepunkte der Analyten wird das Substanzgemisch in seine Bestandteile aufgetrennt und die Analyten verlassen zu unterschiedlichen Retentionszeiten die Kapillarsäule. Im letzten Schritt findet die Detektion der Analyten nach Verlassen der Säule statt. Dazu stehen bei beiden Gaschromatographen sowohl ein Flammionisationsdetektor (FID) als auch ein Massenspektrometer 5875C (Agilent, Santa Clara, CA, USA) zu Verfügung. Beim FID handelt es sich um einen unspezifischen aber sehr langzeitstabilen Detektor, der nachgewiesen eine sehr hohe Linearität aufweist (bis zu 7 Größenordnungen). Die organischen Analyten werden in einer Wasserstoffflamme verbrannt und die entstehenden Ionen in Form eines Stroms detektiert. Im Gegensatz zum FID handelt es sich beim Massenspektrometer um einen spezifischeren Detektor. Die Analyten werden durch Elektronenstoß ionisiert, die entstandenen Ionen nach ihrem Masse zu Ladungsverhältnis ( $m/z$ ) separiert und anschließend spezifisch detektiert. Nachteile des massenspektrometrischen Detektors sind die geringere Linearität (bis zu 3 Größenordnungen) sowie eine im Vergleich zum FID geringe Langzeitstabilität. Weitere Informationen zur Funktionsweise und dem Aufbau der Detektoren kann der Literatur entnommen werden (Barker, 1999; Harris, 2006; McNair und Miller, 2009). Die genauen Methodenparameter des Thermodesorptionssystems, des Kaltaufgabesystems, der Gaschromatographen sowie der verwendeten Detektoren sind in den Abschnitten 3.1.1 und 3.1.2 zusammengefasst. Die Kalibrierung der Instrumente wird in Abschnitt 3.1.3 näher erläutert.

### 3.1.1 Probenanreicherung

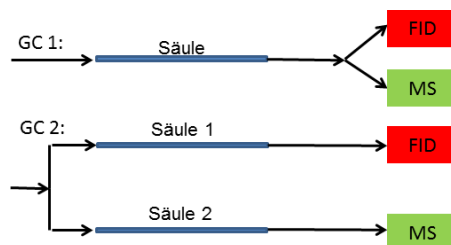
Die optimierten Betriebsbedingungen der Thermodesorptions- und Kaltaufgabesysteme sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Da GC 1 und GC 2 unter den gleichen Bedingungen betrieben worden sind, wird nicht nach dem Gerät unterschieden.

**Tabelle 4: Betriebsbedingungen der Thermodesorptions- und Kaltaufgabesysteme**

<b>Betriebsbedingungen Thermodesorptionssystem TDSG</b>	
Desorptionsrohr	Glasrohr Innosil desaktiviert mit Carbotrap 300 Multibett (CS Chromatographie Service GmbH, Langerwehe, Deutschland)
Adsorptionsfluss	50 mL/min
Adsorptionsvolumen	500 mL
Ventiltemperatur	150°C
Transferkapillarentemperatur	150°C
Desorptionsart	splittlos
Temperaturprogramm	50°C <sup>75°C/min</sup> 300°C (4 min)
<b>Betriebsbedingungen Kaltaufgabesystem KAS 4</b>	
Liner	Siltek-Liner mit Verwirbelungseinstichen (Gerstel, Mülheim, Deutschland)
Temperaturprogramm	-120°C <sup>16°C/s</sup> 150°C (1min) <sup>12°C/s</sup> 250°C (2 min)

### 3.1.2 Substanztrennung und Detektion

Die beiden GC-Systeme sind mit je zwei Detektoren verbunden und benötigen damit eine Aufspaltung des Probengasstromes. Dies wird bei GC 1 und GC 2 jedoch unterschiedlich geräte-technisch realisiert. In GC 1 wird die Probe zur Trennung auf eine Kapillarsäule gegeben und am Säulende das Probengas über ein Y-Stück auf die beiden Detektoren verteilt. Im Gegensatz dazu wird das Probengas im GC 2 nach dem Kaltaufgabesystem auf zwei Kapillarsäulen gleicher Spezifikation verteilt, von denen je eine mit einem Detektor verbunden ist.



**Abbildung 5: Flussschema der beiden verwendeten Gaschromatographen**

Daraus resultieren die unterschiedlichen Flussraten der in Tabelle 5 zusammengefassten Messbedingungen. Um eine ausreichende Sensitivität im massenspektrometrischen Detektor (MSD) zu gewährleisten, werden in festgelegten Zeitfenstern nur ausgewählte Analytionen detektiert (SIM= Single Ion Monitoring). Die 11 SIM-Fenster mit den dazugehörigen detektierten Ionen sind in Tabelle 6 aufgeführt. Um ein Abschneiden des Peaks bei möglichen Retentionszeitänderungen zu verhindern, werden Ionen von spät im Zeitfenster eluierenden Substanzen auch im darauffolgenden SIM-Fenster detektiert. Die Messbedingungen der Flammionisationsdetektoren sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

**Tabelle 5: Messbedingungen der beiden GC-Systeme**

Messbedingungen GC 1	
Säule	Agilent J&W DB 624 30m x 0,25mm x 1.4µm
Temperaturprogramm	-30°C <sup>20°C/min</sup> 210°C (2 min)
Trägergas	Helium
Flussrate	3.0 ml/min
Transferlinietemperatur	210°C
Injektionsart	solvent vent
Messbedingungen GC 2	
Säule	2x Agilent J&W DB 624 30m x 0,25mm x 1.4µm
Temperaturprogramm	-30°C <sup>20°C/min</sup> 210°C (2 min)
Trägergas	Helium
Flussrate	1.8 ml/min
Transferlinietemperatur	210°C
Injektionsart	solvent vent

**Tabelle 6: SIM-Fenster der beiden Massenspektrometer**

<b>SIM-Fenster der Massenspektrometer</b>		
<b>Zeitintervall MS 1</b>	<b>Zeitintervall MS2</b>	<b>detektierte m/z-Verhältnisse</b>
1.90-4.40 min	1.90-4.70 min	30.90, 39.00, 40.90, 42.90
4.40-5.02 min	4.70-5.48 min	19.00, 39.00, 40.90, 42.90
5.02-5.72 min	5.48-6.20 min	19.00, 44.90, 56.90, 57.90, 73.90
5.72-6.21 min	6.20-6.70 min	56.90, 58.90, 69.90, 71.90
6.21-6.84 min	6.70-7.30 min	58.90, 69.90, 70.90, 71.90
6.84-7.40 min	7.30-7.90 min	55.90, 56.90, 60.90, 77.90
7.40-8.38 min	7.90-8.85 min	57.90, 60.90, 72.90, 85.00, 90.90
8.38-8.90 min	8.85-9.40 min	47.00, 58.90, 71.90, 72.90, 93.80, 128.80, 165.80
8.90-9.95 min	9.40-10.40 min	83.00, 85.00, 90.90, 92.90, 97.90, 110.00, 138.00
9.95-10.33 min	10.40-10.80 min	83.00, 85.00, 90.90, 92.90, 110.00, 120.00, 138.00
10.33-14.00 min	10.80-14.00 min	83.00, 85.00, 92.90, 94.00, 105.90, 110.00, 138.00

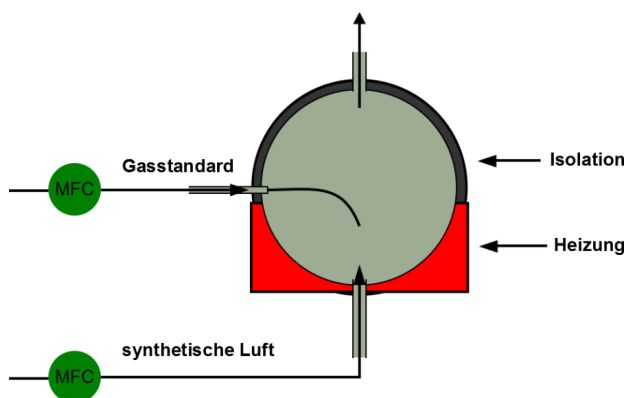
**Tabelle 7: Messbedingungen der Flammionisationsdetektoren**

<b>Messbedingungen FID 1 / FID 2</b>	
Temperatur	250°C
synthetische Luft	450 ml/min
Wasserstoff	45 ml/min
Make-up-Gas (N <sub>2</sub> )	45 ml/min

### 3.1.3 Kalibrierung

Bei der Gaschromatographie handelt es sich um eine relative Messmethode. Die regelmäßige Kalibrierung erfolgt bei den beiden verwendeten GC-Systemen über einen zertifizierten Gasstandard von Apel-Riemer (Environmental Inc., Denver CO, USA) sowie vier weitere selbst hergestellte Standardgasflaschen. Die Absolutgenauigkeit des zertifizierten Gasstandards beträgt  $\pm 5\%$ . Die VOC-Konzentrationen in den selbst hergestellten Gasstandards wurden anhand des zertifizierten Gasstandards bestimmt. Da im Multikomponentenstandard kein Myrcen enthalten ist, wurde Myrcen über das Signal von  $\beta$ -Pinen im FID (Jorgensen et al., 1990) quantifiziert. Dies ist möglich, weil die Detektionsempfindlichkeit eines Kohlenwasserstoffes im FID nur von seiner Kohlenstoffanzahl abhängt.

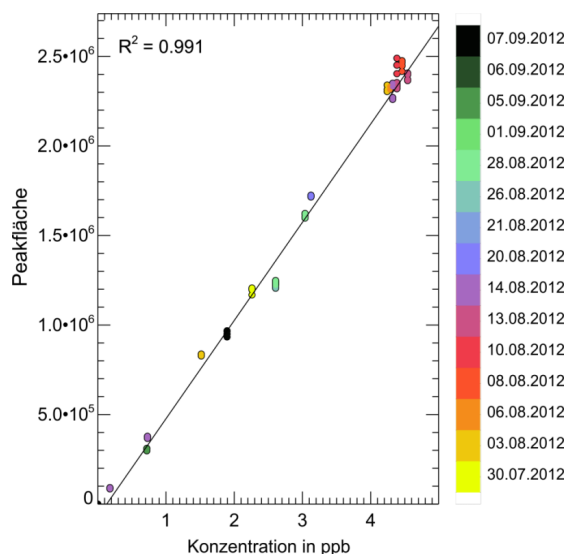
Alle verwendeten Gasstandards werden auf den benötigten Konzentrationslevel verdünnt. Die Verdünnung erfolgt dazu über eine dynamische Mischapparatur. Über einen Massenflussregler und eine Metallkapillare wird der Gasstandard in den entgegengesetzt verlaufenden Strom von synthetischer Luft injiziert. Um Wandverluste zu vermeiden, wurde eine beheizte Mischkammer konstruiert. Ein Heizpilz erwärmt den unteren Teil des kugelförmigen Metallkanisters auf  $55^\circ\text{C}$ . Der obere Teil ist mit Isoliermaterial bedeckt. Die Oberfläche der Mischkammer ist mit Silconert 2000 (SilcoTec GmbH, Bad Homburg, Deutschland) beschichtet. Dabei handelt es sich um eine Schicht von amorphem Silizium, welches zusätzlich an der Oberfläche mit kovalent gebundenen Kohlenwasserstoffmolekülen funktionalisiert ist. Die vorher genutzten Mischkammern aus Glas zeigten neben geringer mechanischer Stabilität starke Adsorptionsverluste bei oxigenierten VOCs. Direkt nach dem Einbau wurden Alkohole und höhermolekulare Aldehyde für mehrere Tage nahezu vollständig adsorbiert. Dieses Verhalten konnte bei der jetzt verwendeten beschichteten Mischkammer nicht beobachtet werden. Typischerweise stellt sich nach 30-minütigen Betrieb ein konstanter Konzentrationslevel für die untersuchten VOCs ein.



**Abbildung 6:** Aufbau der beheizten Mischkammer zur Kalibrierung der beiden Gaschromatographen für die untersuchten VOC-Spezies. Sowohl der Gasstandard als auch die synthetische Luft werden über Massenflussregler (MFCs) dosiert.



Während der sechs Wochen dauernden Messkampagne wurden an 25 Tagen insgesamt 32 Kalibrierstufen vermessen. Zu Beginn der Messkampagne erfolgte die Überprüfung der Linearität der FIDs und MSDs über eine Verdünnungsreihe. Die Sensitivität der Detektoren wurde routinemäßig durch wiederholte Messung einer Kalibrierstufe kontrolliert. In Abbildung 7 sind alle für  $\beta$ -Pinen durchgeführten Kalibriermessungen für den GC/FID 2 zusammengefasst. Bei den dargestellten Kalibrierstufen handelt es sich jeweils um 3-4 Chromatogramme, die über einen Zeitraum von ca. zwei Stunden aufgenommen wurden. Aufgrund der guten Korrelation der Daten im Kampagnenzeitraum wurde über eine ungewichtete lineare Regression eine Kalibriergerade aus allen während der Messkampagne durchgeführten Kalibriermessungen bestimmt. Diese Vorgehensweise konnte für die FID-Daten bei beiden Geräten für alle Verbindungen angewendet werden. Die VOC-Daten von MS 1 und MS 2 wurden aufgrund schlechter Detektorstabilität nicht für weitere Auswertungen verwendet.



**Abbildung 7: Kalibriergerade von  $\beta$ -Pinen für GC/FID 2, berechnet über eine ungewichtete lineare Regression aus allen während der Kampagne gemessenen Kalibrierstufen**

Tabelle 8 fasst die für beide GC/FID-Systeme bestimmten Nachweisgrenzen und Verfahrensvariationskoeffizienten zusammen. Für die Bestimmung der Nachweisgrenze kam die Methode nach Komenda et al. (2003) zur Anwendung. Dabei errechnet sich die Nachweisgrenze einer Verbindung aus dem Quotienten der minimalen vom Untergrund unterscheidbaren Peakfläche (für beide Geräte 5000) und der Detektorempfindlichkeit der Substanz im FID. Aufgrund der geringeren Kohlenstoffanzahl sowie einem höheren Sauerstoffanteil im Molekül ergeben sich für Aceton, Acetaldehyd und MBO geringere Detektorempfindlichkeiten im FID (Jorgensen et al., 1990) und somit höhere Nachweisgrenzen als für die nichtoxigenierten Terpene. Der Grund für die circa 25% niedrigere Nachweisgrenze von GC/FID 1 liegt im unterschiedlichen Splitverhältnis des Säulenflusses zwischen Massenspektrometer und FID.

Beim Verfahrensvariationskoeffizienten handelt es sich um die auf die mittlere Kalibrierkonzentration  $\bar{x}$  normierte Verfahrensstandardabweichung  $s_{X0}$ . Die Verfahrensstandardabweichung berechnet sich dabei aus dem Quotienten der Reststandardabweichung  $s_{y,x}$  und der Empfindlichkeit der kalibrierten Substanz  $b$ . Als Maß für die mittlere relative Abweichung der Kalibrierstufen von der berechneten Regressionsgeraden charakterisiert der Verfahrensvariationskoeffizient die Robustheit der Kalibrierung (Kromidas, 1999). Wie aus Abbildung 7 ersichtlich, ist die Streuung der Punkte innerhalb einer Vierfachbestimmung einer Kalibrierstufe geringer als die Streuung der einzelnen Kalibrierstufen um die Regressionsgerade. Der Verfahrensvariationskoeffizient kann somit zur Abschätzung der langzeitigen Geräteperformance (Tag-zu-Tag-Schwankungen) verwendet werden. Mit Ausnahme von Acetaldehyd bei GC/FID 1 liegt der Verfahrensvariationskoeffizient für alle untersuchten Verbindungen unter 10%. Dies zeigt die außerordentlich gute Langzeitstabilität der verwendeten Geräte über den Kampagnenzeitraum von 6 Wochen.

$$s_{X0} = \frac{s_{y,x}}{b} \quad (3.5)$$

$$\vartheta_{X0} = \frac{s_{X0}}{\bar{x}} \times 100 \quad (3.6)$$

**Tabelle 8: Nachweisgrenzen (NWG) und Verfahrensvariationskoeffizienten  $\vartheta_{X0}$  für die gemessenen VOCs**

Verbindung	NWG GC/FID 1 in ppt	NWG GC/FID 2 in ppt	$\vartheta_{X0}$ GC/FID 1 in %	$\vartheta_{X0}$ GC/FID 2 in %
Aceton	30.7	39.2	9.6	4.5
Acetaldehyd	61.7	86.5	12.4	6.2
$\alpha$ -Pinen	7.5	9.9	5.6	3.7
$\beta$ -Pinen	6.7	9.1	7.4	5.0
Limonen	7.0	9.9	8.1	7.6
Myrcen	6.4	9.2	4.2	2.7
MBO	17.7	23.2	4.5	6.3

### 3.2 Optimierung des VOC-Messsystems

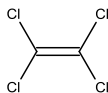
Da es sich bei den beiden zur Probenanreicherung verwendeten Thermodesorptionssystemen um kontinuierlich arbeitende Systeme handelt (Probenadsorption und -desorption finden im Wechsel statt), ist es nicht möglich eine Gasprobe wiederholt zu messen. Die Thermodesorption wird deshalb auch als sogenannte „one shot“-Technik bezeichnet (Woolfenden, 2010). Diese Eigenschaft der Thermodesorption bedingt höchste Anforderungen an die Reproduzierbarkeit der Messbedingungen. Da die Gaschromatographen zur Verfolgung ein- oder mehrtägiger kinetischer Experimente verwendet werden und die Messung einer Kalibrierstufe 2-3 Stunden in Anspruch nimmt, ist eine Kalibrierung der Messgeräte während der Experimente nicht möglich. Die Empfindlichkeit der verwendeten Detektoren muss deshalb hinreichend stabil sein oder kontinuierlich während der Experimente korrigiert werden können. Weiterhin ist aus der Literatur bekannt, dass der Wassergehalt der angereicherten Probenluft sowohl die Substanztrennung im GC als auch die Detektorempfindlichkeit im FID und MSD negativ beeinflusst (Helmig und Vierling, 1995). Bei den untersuchten Terpenoiden handelt es sich zudem um sehr labile Analyten. Durch die Reaktion der VOCs mit Ozon während der Probenanreicherung sowie thermischen Zerfallsprozessen während der Probendesorption kann es zu starken Substanzverlusten kommen (Dettmer und Engewald, 2002).

Im folgenden Abschnitt wird eine Methode vorgestellt, um die Stabilität der GC/MS/FID-Systeme kontinuierlich zu überwachen und mögliche Empfindlichkeitsschwankungen der Detektoren zu kompensieren. Der Einfluss vom Wasser- und Ozongehalt der Probenluft auf die Quantifizierung der Analyten wurde in umfangreichen Laborexperimenten charakterisiert. Außerdem wurden beide GC/MS/FID-Systeme auf die Minimierung von thermischen Zerfallsprozessen hin optimiert.

#### 3.2.1 Interner Standard

Durch das komplexe Flussschema (siehe Abbildung 4) des Analysensystems ist die Präzision der GC-Daten stark von der Stabilität der eingestellten Gasflüsse abhängig. Weiterhin sind Thermodesorptionssysteme selbst aufgrund ihrer regelmäßigen Temperaturzyklen empfindlich gegenüber Leckagen (Woolfenden, 2010) und müssen auf Dichtigkeit überprüft werden. Massenspektrometer verlieren im Gegensatz zum FID durch Kontamination der Ionenquelle sowie dem Verschleiß der Filamente zur Ionenerzeugung kontinuierlich an Empfindlichkeit. Um alle genannten Prozesse zu überwachen und gegebenenfalls die Daten zu korrigieren ist der Einsatz eines internen Standards (ISTDs) sehr sinnvoll. Dabei wird das Analytsignal relativ auf ein Referenzsignal bezogen, in der Annahme, dass die Referenzverbindung die gleichen Konzentrations- und Empfindlichkeitsänderungen erfährt (Harris, 2006). Deshalb wird sowohl der Probenluft als auch dem Kalibriergas kontinuierlich Tetrachlorethylen als Referenzverbindung zugemischt. Hierbei handelt es sich um einen inerten chlorierten Kohlenwasserstoff von mittlerer

Flüchtigkeit, der nicht natürlich in der Probenluft vorkommt. Bedingt durch die Chlorierung der Substanz können im Massenspektrometer spezifische und damit interferenzfreie Fragmentationen detektiert werden.



**Abbildung 8: Strukturformel Tetrachlorethylen**

Typischerweise ist das Signal von Tetrachlorethylen im FID innerhalb einer Woche kontinuierlichen Betriebs der GC-Systeme konstant. Der Variationskoeffizient über 300 Messungen beträgt ca. 3%. Neben Schwankungen in den Gasflüssen spiegelt der Variationskoeffizient auch die Reproduzierbarkeit der Adsorptions- bzw. Desorptionsprozesse sowie die Detektorstabilität des FIDs wieder. Aufgrund des geringen Einflusses wird bei den FID-Daten deshalb auf eine Korrektur mittels internen Standards verzichtet.

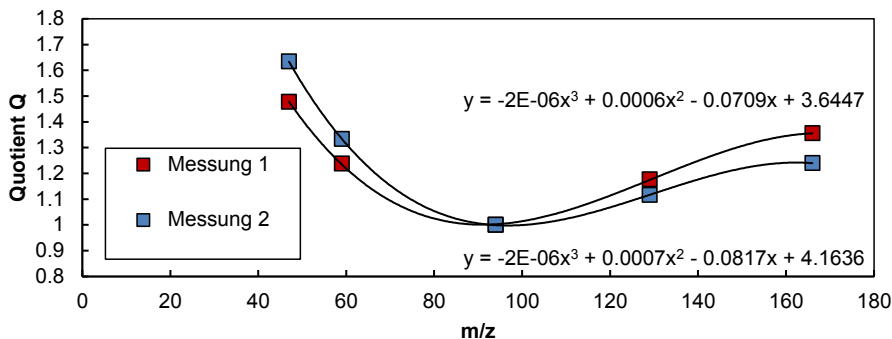
Die massenspektrometrischen Daten müssen wegen des kontinuierlichen Abfalls des Detektorsignals korrigiert werden. Langzeitversuche mit den Massenspektrometern ergaben, dass das Detektorsignal nicht über den gesamten Massenbereich gleichmäßig abfällt. Zeitlich schwankend wurden hohe Massen oder niedrige Massen empfindlicher detektiert. Da sich die Empfindlichkeit demnach massenabhängig ändert, wird für jedes  $m/z$ -Verhältnis ein eigener Korrekturfaktor benötigt. Der interne Standard verfügt aber nur über fünf gleichmäßig über den untersuchten Massenbereich verteilte intensive Massensignale. Deshalb muss für die übrigen Massen die Empfindlichkeitsänderung berechnet werden. Dazu wird für jedes gemessene Chromatogramm das Verhältnis der Signale von 47  $m/z$ , 59  $m/z$ , 94  $m/z$ , 128  $m/z$  und 166  $m/z$  im internen Standard zum Signal 94  $m/z$  bestimmt. Die erhaltenen Verhältnisse werden anschließend durch ein für jedes Ion spezifisches Referenzverhältnis  $X_{ref}$  geteilt und der bestimmte Quotient  $Q$  gegen das  $m/z$ -Verhältnis der einzelnen Ionen aufgetragen (Abbildung 9). Bei den Referenzverhältnissen  $X_m$  handelt es sich um aus dem Referenzspektrum von Tetrachlorethylen festgelegte Intensitätsverhältnisse der Massen 47, 59, 94, 128 und 166 gegenüber der Masse 94. Die Masse 94 wurde für die Normierung genutzt, weil diese Masse in der Mitte des untersuchten Massebereichs (30-180  $m/z$ ) liegt.

$$m = \{47, 59, 94, 128, 166\} \quad (3.1)$$

$$Q = \left( \frac{I_m}{I_{94}} \right) / (X_m) \quad (3.2)$$

In Abbildung 9 ist die Auftragung von  $Q$  gegen  $m/z$  beispielhaft für zwei aufeinander folgende Messungen dargestellt. Am größeren Quotienten  $Q$  für  $m/z$ -Verhältnisse kleiner als 94 bei Messung 2 ist zu erkennen, dass das Massenspektrometer eine höhere Empfindlichkeit für niedrige

Massen aufwies. Gleichzeitig war die Empfindlichkeit für  $m/z$ -Verhältnisse größer als 94 im Vergleich zu Messung 1 verringert. Der allgemeine Zusammenhang von  $Q$  und dem  $m/z$ -Verhältnis kann über ein Polynom dritten Grades beschrieben werden.



**Abbildung 9:** Auftragung der berechneten Koeffizienten  $Q$  für zwei aufeinander folgende Messungen des MSD. In Messung 1 werden im Vergleich zu Messung 2 höhere Massen empfindlicher detektiert, erkennbar an höheren Quotienten  $Q$  für die Massen 128 und 166.

Durch Einsetzen vom  $m/z$ -Verhältnis des Analytions  $m_a$  in die bestimmte Gleichung kann ein massenabhängiges  $Q_a$  berechnet werden.

$$Q_a = a \times m_a^3 + b \times m_a^2 + c \times m_a + d \quad (3.3)$$

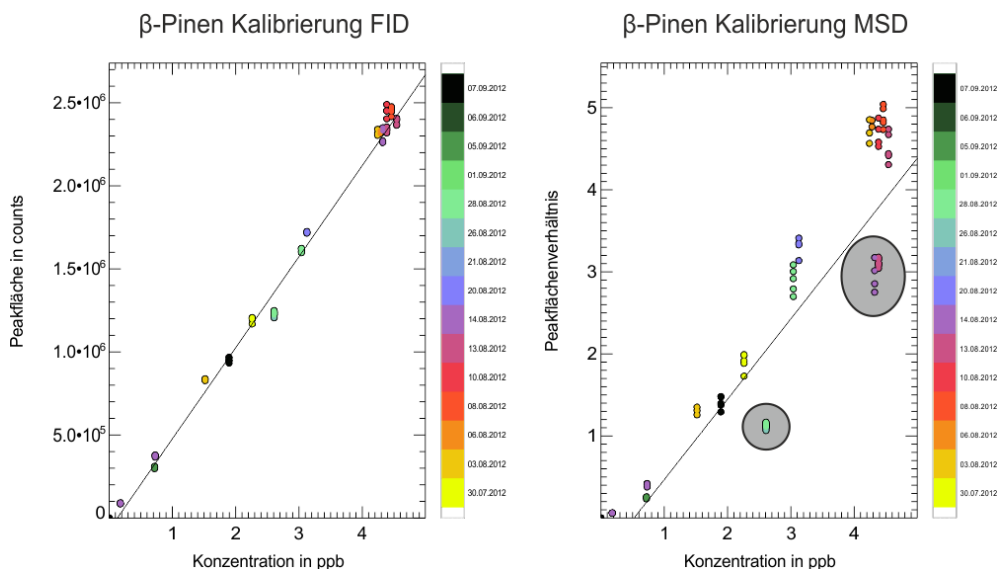
Der Quotient aus dem Analytsignal  $I_a$ , und dem Signal des internen Standards für 94  $m/z$   $I_{94}$ , multipliziert mit dem für die Analytmasse berechneten Quotient  $Q_a$ , ergibt das Peakflächenverhältnis  $PFV$ .

$$PFV = I_a / (I_{94} \times Q_a) \quad (3.4)$$

Über diese neuentwickelte Methode ist es möglich unter Verwendung eines internen Standards die Empfindlichkeit für jedes beliebige  $m/z$ -Verhältnis zu korrigieren, vorausgesetzt, dass die Messbedingungen während eines aufgezeichneten Chromatogramms konstant bleiben. Im Vergleich zu gebräuchlichen Empfindlichkeitskorrekturen bei Massenspektrometern werden alle Analytsignale nicht auf die Empfindlichkeitsänderung einer Masse des internen Standards normiert. Das Analytsignal wird sowohl für jede Probengas- als auch jede Referenzgasmessung um die Empfindlichkeitsänderung der jeweiligen spezifischen Analytmasse korrigiert. Ein erster Messvergleich im Jahr 2013 zwischen den parallel an beiden GCs betriebenen FIDs und MSDs bestätigt die Anwendbarkeit dieser Korrekturmethode (siehe dazu Abbildung 12 in Kapitel 3.2.2).

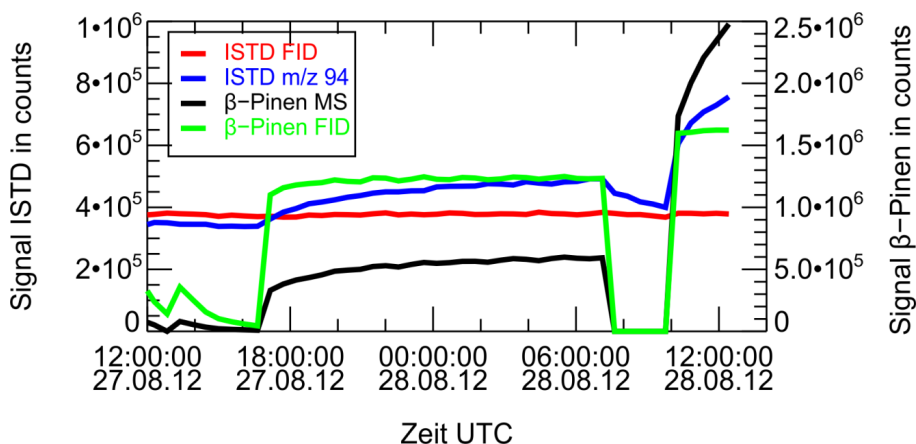
### 3.2.2 Einfluss der VOC-Gesamtmenge auf die Massenspektrometerempfindlichkeit

Bei der Kalibrierung der Massenspektrometer mit dem Multikomponentenstandard und den Einzelkomponentenstandards wurde beobachtet, dass die aus den jeweiligen Standardmessungen berechneten Kalibriergeraden signifikant unterschiedliche Steigungen aufwiesen. Die Empfindlichkeit der Standardmessungen des  $\beta$ -Pinen-Standards lag systematisch unter der des Multikomponentenstandards. Im Gegensatz dazu konnte im FID keine Abweichung beobachtet werden (Abbildung 10).



**Abbildung 10:** Darstellung aller Kalibriermessungen von  $\beta$ -Pinen für GC/MS/FID2. Die Messungen des  $\beta$ -Pinen-Standards sind für den MSD hervorgehoben. Die Peakflächenverhältnisse der Kalibrierstufen des  $\beta$ -Pinen-Standards liegen signifikant unter denen des Multikomponentenstandards.

Der Vergleich der Signale des internen Standards im FID und im MSD zeigte einen Einfluss der VOC-Gesamtmenge auf die Empfindlichkeit der Massenspektrometer während der Kalibriermessungen. Wie in Abbildung 11 dargestellt, ist das Signal des ISTDs im FID (rot) über den gesamten Zeitraum konstant. Wird den Gaschromatographen Kalibriergas zugeführt, steigt die Signalintensität des ISTDs im Massenspektrometer (blau) aus ungeklärten Gründen an. Wird die Standardgaszufuhr unterbrochen, sinkt das Signal über mehrere Stunden auf seinen ursprünglichen Wert ab. Eine Signalüberlagerung des internen Standards mit im Kalibriergas enthaltenen VOCs kann deshalb ausgeschlossen werden. Da beide Detektoren über ein Y-Stück mit der gleichen Kapillarsäule verbunden sind, kann es sich nicht um eine Fehlfunktion des Gaschromatographen, einschließlich des Thermodesorptionssystems, handeln.

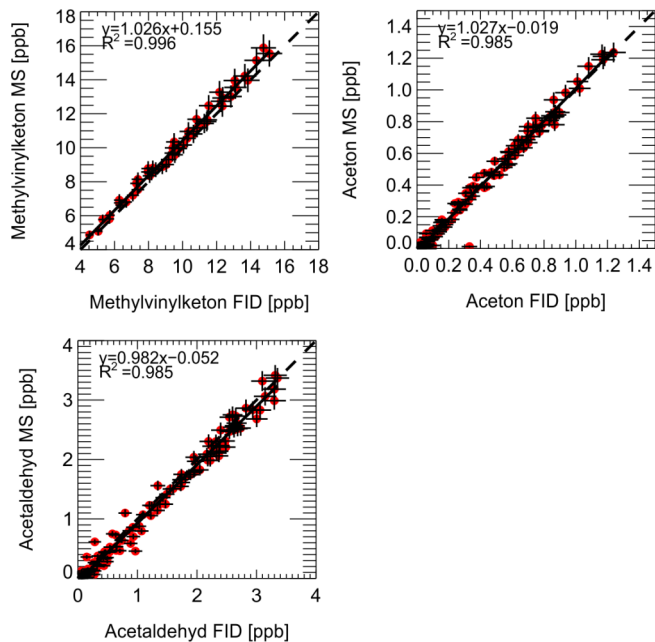


**Abbildung 11: Vergleich des Signals des ISTD im FID und MSD bei der Messung eines Einzelkomponentenstandards (27.08.2012 17:00 Uhr bis 28.08.2012 07:00 Uhr) und der darauffolgenden Messung eines Multikomponentenstandards (28.08.2012 ab 10:00 Uhr)**

Die Stärke der Empfindlichkeitszunahme ist abhängig von der dem Massenspektrometer zugeführten VOC-Gesamtmenge. Der im Charakterisierungsexperiment zuerst vermessene  $\beta$ -Pinen-Standard mit 8.3 ppb VOC-Gesamtkonzentration führt zu einer um 40% gesteigerten Intensität im Signal des ISTDs. Die darauf folgende Messung des Multikomponentenstandards mit 277.4 ppb VOC-Gesamtkonzentration führt zu einer Verdopplung des Signals des ISTDs im MSD. Während der Experimente an der SAPHIR Atmosphärensimulationskammer konnten diese Effekte jedoch nicht bei VOC-Injektionen beobachtet werden. Wendet man die im Abschnitt 3.2.1 eingeführten Korrekturen auf den VOC-Datensatz der gesamten Messkampagne an, stellt man fest, dass die Empfindlichkeitsänderungen im MSD nicht vollständig über das Peakflächenverhältnis korrigiert werden können. Die vom MSD bestimmten VOC-Konzentrationen liegen systematisch unter denen des FIDs.

Aufgrund der angeführten Beobachtungen konnten während der Messkampagne im Jahr 2012 die Massenspektrometer nur als qualitative Detektoren eingesetzt werden. Alle weiteren in der Arbeit angeführten quantitativen VOC-Daten stammen daher aus den parallel durchgeführten FID-Messungen. Weitergehende Untersuchungen des in der Literatur bisher unbeobachteten Effekts ergaben, dass die in den beiden Massenspektrometern verwendeten EI-Filamente (electron impact) mit 4.5 Windungen (Agilent, Santa Clara, CA. USA) der Auslöser für die Intensitätserhöhung waren. In welchem Maße andere baugleiche Massenspektrometer von der entdeckten Empfindlichkeitszunahme betroffen sind, kann nicht abgeschätzt werden. Nach dem Einbau von windungsfreien CI-Filamenten (chemische Ionisation) in die EI-Ionisationsquellen der an SAPHIR verwendeten Massenspektrometer konnte keine Intensitätszunahme bei Standardgasmessungen mehr beobachtet werden. In Abbildung 12 sind die mit MS und FID bestimmten VOC-Konzentrationen von drei Versuchstagen aus dem Jahr 2013 gegeneinander

aufgetragen. Die gute 1:1-Korrelation der Daten zeigt die grundsätzliche Anwendbarkeit des in Abschnitt 3.2.1 vorgestellten Verfahrens zur Korrektur der massenspektrometrischen Daten.



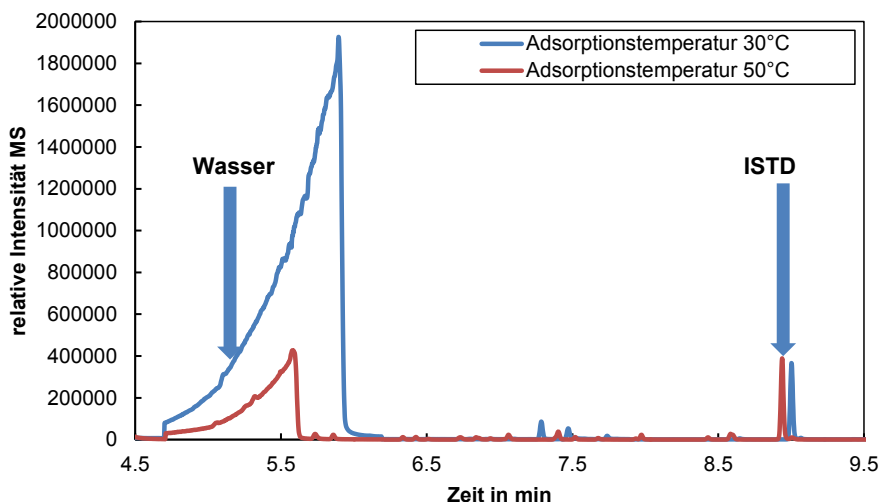
**Abbildung 12:** Korrelation von MSD- und FID-Daten von GC 2 für drei Versuchstage während der Messkampagne 2013. Die gewundenen EI-Filamente der Massenspektrometer wurden vorher durch CI-Filamente ersetzt. Die Regressionsgerade wurde über eine ungewichtete lineare Regression berechnet. Die eingezeichneten Fehlerbalken zeigen die 1 $\sigma$ -Präzision der Datenpunkte.

### 3.2.3 Wassereinfluss

Die Anreicherung von Wasser während der Probennahme stellt in der VOC-Analytik ein bekanntes Problem dar. Wasser führt in GC-Systemen zu Retentionszeitverschiebungen und einer Verringerung der Detektorempfindlichkeit bis hin zum Detektorausfall. Weiterhin wird die Lebensdauer von Kapillarsäulen und Massenspektrometerbauteilen dauerhaft reduziert (Helmig und Vierling, 1995; Woolfenden, 2010). Während erster Charakterisierungsexperimente wurde bei einer relativen Feuchte von 80% ein Erlöschen des FID durch bei der Probenanreicherung mitangereichertes Wasser beobachtet. Die gleichzeitige Messung von oxigenierten und nicht-oxigenierten VOCs in der SAPHIR Atmosphärensimulationskammer macht aber eine Vortrocknung der Luft durch Adsorbentien oder Nafionmembranen unmöglich, da diese Methoden zur Diskriminierung von niedermolekularen polaren Verbindungen führen. Gleichzeitig kann bei der Wahl der Adsorptionsmaterialien aufgrund des Analytenspektrums nicht auf die Nutzung sehr starker und damit wasserempfindlicher Adsorbentien wie Carbosieve SIII verzichtet werden. Studien von Fastyn et al. (2003) belegen, dass die Wasseraufnahme von Kohlenstoffmolekularsieb basierten Adsorbentien unabhängig von der Masse des eingesetzten Adsorbens ist.



Hingegen besteht eine starke Abhängigkeit der angereicherten Wassermenge bezüglich der relativen Luftfeuchte (RH) der Probenluft sowie der Anreicherungstemperatur. Bei niedrigen relativen Luftfeuchten verhält sich die angereicherte Wassermenge proportional zur relativen Luftfeuchte. In diesem Fall werden die aktiven polaren Zentren des Adsorbens mit Wasser gesättigt. Ab einem Grenzwert, bei Carbosieve SIII eine relative Luftfeuchte von 35%, kommt es zu einem sprunghaften Anstieg der Wasseraufnahme durch das Füllen der Mikroporen des Adsorbens mit Wasser (Gawrys et al., 2001). Basierend auf diesen Angaben wurden zwei Optimierungen am GC-System vorgenommen. Um die relative Luftfeuchte unter dem Grenzwert von 35% RH zu halten, wird die Probenluft aus SAPHIR mit synthetischer Luft verdünnt (Karbiwnyk et al., 2002). Die Zugabe von 450 ml synthetischer Luft pro Minute senkt die relative Luftfeuchte der Probenluft um 56%. Die maximale relative Luftfeuchte der Probenluft aus SAPHIR (ca. 80% RH) wird damit auf den von Gawrys bestimmten Grenzwert reduziert. Durch eine Erhöhung der Adsorptionstemperatur im Thermodesorptionssystem von 30°C auf 50°C konnte die angereicherte Wassermenge weiter reduziert werden (Gawrys et al., 2001). In Abbildung 13 sind zwei auf den internen Standard normierte MS-Chromatogramme dargestellt. Die Erhöhung der Adsorptionstemperatur von 30°C auf 50°C führt zu einer Reduktion des Wasserpeaks im Chromatogramm um 75%. Eine weitere Erhöhung der Adsorptionstemperatur war ohne Substanzverluste bei niedrig siedenden VOCs nicht möglich.



**Abbildung 13: Vergleich der angereicherten Wassermenge in Abhängigkeit der Adsorptionstemperatur**

Zur Charakterisierung des verbleibenden Wassereinflusses auf die optimierte Methode erfolgte ein weiteres Laborexperiment. Über einen Nafionbefeuchter mit angeschlossenem Feuchtesensor wurde synthetische Luft mit einer definierten relativen Luftfeuchte erzeugt. Die befeuchtete Luft wurde mit einem Multikomponenten-VOC-Standard (siehe Anhang A) vermischt und die Signalintensität der Substanzen im FID bei 4%, 52% beziehungsweise 95% relativer Luft-

feuchte im Probengasgemisch (Lufttemperatur 20°C) bestimmt. Die Ergebnisse der Untersuchung sind für GC/FID 1 in Abbildung 14 und für GC/FID 2 in Abbildung 15 dargestellt.

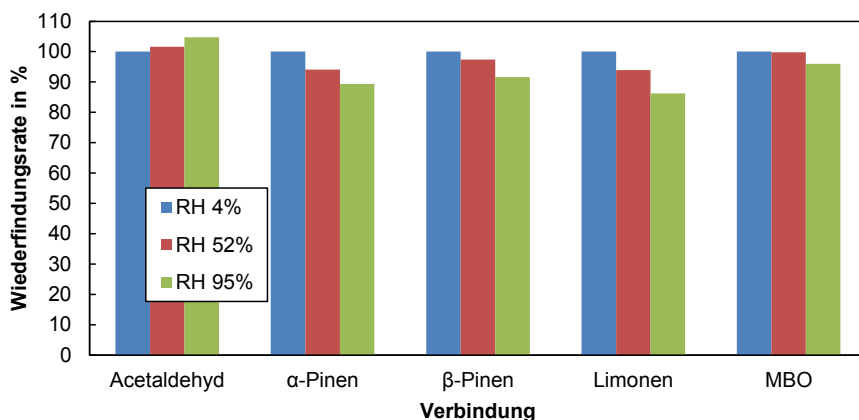


Abbildung 14: Wiederfindungsrate in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte für GC/FID1

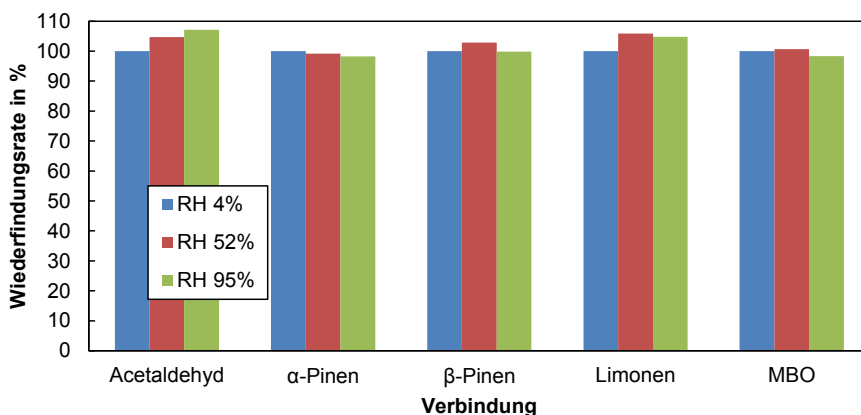


Abbildung 15: Wiederfindungsrate in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte für GC/FID2

Der Einfluss der relativen Luftfeuchte auf die Wiederfindungsrate der Analyten beträgt maximal 14%. Obwohl beide Thermodesorptionssysteme unter gleichen Messbedingungen und mit gleichen Adsorbermaterialien betrieben wurden, ist bei GC 1 ein stärkerer Einfluss der relativen Luftfeuchte zu beobachten als bei GC 2. Mit steigender relativer Luftfeuchte sinkt bei GC 1 die Wiederfindung für α-Pinen, β-Pinen, Limonen und MBO. Im Gegensatz dazu bleibt die Wiederfindung bei GC 2 konstant oder steigt sogar leicht an. Da zum Zeitpunkt der Injektion der VOCs in SAPHIR die relative Luftfeuchte typischerweise bei 50% lag, beträgt der systematische Fehler der Konzentrationsbestimmung durch den Wassereinfluss maximal 7%. Aus diesem Grund wurde auf eine Korrektur der Daten bezüglich des Wassereinflusses verzichtet.

### 3.2.4 Ozoneinfluss

Die hohe Reaktivität von ungesättigten VOCs gegenüber Ozon kann während der Probenahme zu Minderbefunden der adsorbierten Analyten sowie bedingt durch die Bildung von Abbauprodukten zur Artefaktbildung führen. Aus diesem Grund werden generell verschiedene Techniken zur Ozonentfernung während der Probennahme von VOCs eingesetzt. Dazu gehören die thermische Umsetzung von Ozon an Edelstahloberflächen sowie die chemische Reduktion von Ozon mittels Kaliumiodid, Mangan-(IV)-oxid, Natriumthiosulfat oder Stickstoffmonoxid (Helmig, 1997).

In einer ersten Versuchsreihe wurde basierend auf der Veröffentlichung von Koppmann et al. (1995) die Anwendbarkeit der thermischen Ozonentfernung in drei Laborexperimenten untersucht. Hierzu wurde ein Ozonscrubber zwischen der Probenleitung und dem Thermodesorptionssystem installiert. Als Ozonscrubber diente hierbei eine beheizte Edelstahlleitung (Experiment 1, Experiment 2) bzw. eine beheizte Silcosteel-Leitung (Experiment 3). Zusätzlich zu den beiden Scrubbermaterialien wurde die Möglichkeit der Ozonentfernung durch eine Temperaturerhöhung in der dem Scrubber vorgeschalteten Silcosteelprobenleitung überprüft (Experiment 3). Der Probengasfluss durch den Ozonscrubber entsprach dem Probennahmefluss der GCs von 50 ml/min. Die Betriebsbedingungen und Spezifikationen der Ozonscrubber sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

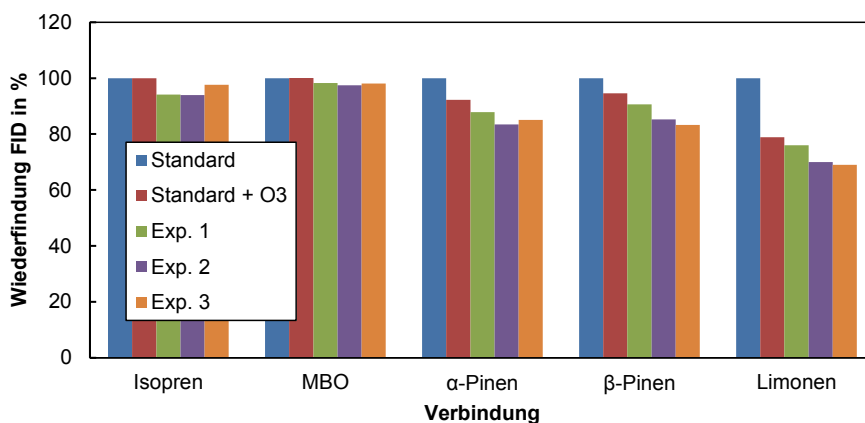
**Tabelle 9: Betriebsbedingungen Ozonscrubber**

Experiment	Material Ozonscrubber	Länge	ID	Temperatur Scrubber	Temperatur Probenleitung
1	Edelstahl	60cm	0.53mm	150°C	70°C
2	Edelstahl	60cm	0.53mm	150°C	120°C
3	Silcosteel	20cm	0.26mm	120°C	70°C

In den Laborexperimenten wurde über einen Ozonkalibriergasgenerator synthetische Luft mit einer definierten Ozonkonzentration erzeugt und mit dem Multikomponenten-VOC-Standard (siehe Anhang A) gemischt. Das generierte Probengas wurde dann durch den Ozonscrubber zum GC geleitet. Die Konzentrationen der Monoterpene im Probengas lagen durchschnittlich bei 7 ppb und die Ozonkonzentration bei 130 ppb. Diese Versuchsbedingungen simulieren den für Außenluft sowie in der SAPHIR Atmosphärensimulationskammer maximal zu erwartenden Ozoneinfluss.

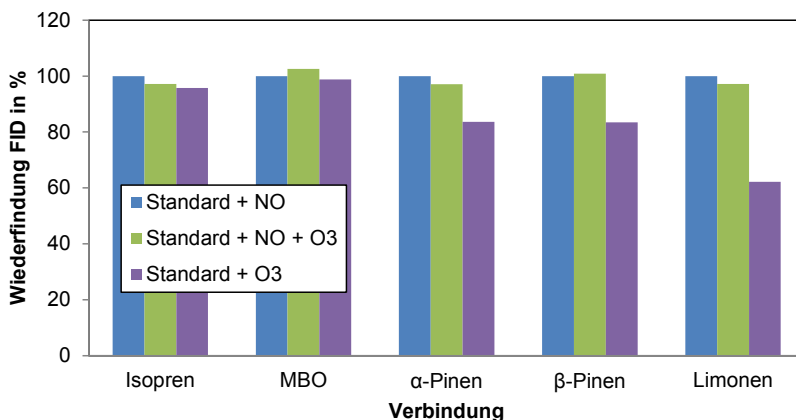
Die Auswertung der Versuche ergab, dass keine der drei getesteten Methoden zu einer Reduzierung des Ozoneinflusses führte (Abbildung 16). Dagegen wurden zusätzliche Substanzverluste bei Experimenten mit eingebautem Ozonscrubber beobachtet. Diese Verluste können nicht auf den Ozonscrubber selbst zurückgeführt werden, da in jedem Experiment eine Stan-

dardgasmessung mit eingeschaltetem Ozonscrubber aber ohne Ozonzugabe als Referenz für die Wiederfindung diene. Die Experimente von Hellén et al. (2012) liefern für die Beobachtung eine mögliche Erklärung. Die Autorin stellt in ihren Untersuchungen fest, dass sich die Ozonscrubbereigenschaften von Edelstahloberflächen zeitlich verändern können. Ozonscrubber aus Edelstahl verlieren aus unbekannten Gründen nach mehrwöchigem bis mehrmonatigem Betrieb ihre Eigenschaft Ozon zu zersetzen. Eine Verminderung der Ozonzersetzungseigenschaften der Probenleitung während der 2 Wochen der Versuche wäre damit eine mögliche Erklärung für den kontinuierlichen Abfall der Wiederfindung in den Experimenten 1-3.



**Abbildung 16: Mittlere Wiederfindung ungesättigter VOCs unter Verwendung verschiedener thermischer Ozonscrubber (Tabelle 9)**

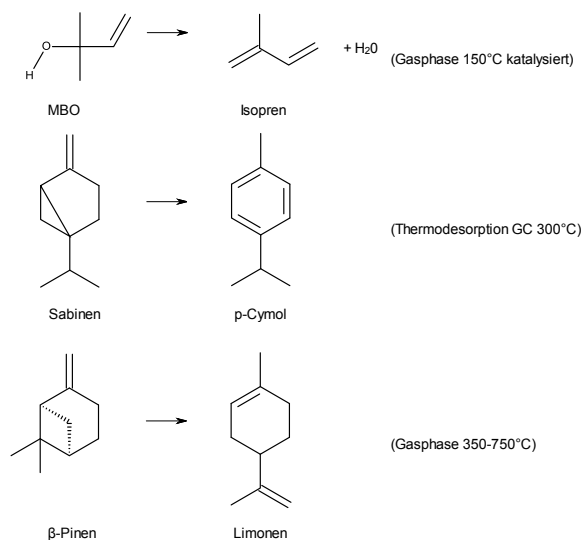
Da der Ozoneinfluss durch den Einbau eines thermischen Ozonscrubbers nicht reduziert werden konnte, wurde eine zweite Versuchsreihe zur chemischen Titration von Ozon mittels Stickstoffmonoxid durchgeführt. Dem Gemisch aus dem Multikomponentenstandard und der ozonhaltigen synthetischen Luft wurde dazu definiert NO-Prüfgas (90 ppm, Linde Gas, München, Deutschland) zugeführt. Die NO-Menge wurde so eingestellt, dass eine Konzentration von 1300 ppb NO in der Probenluft erzeugt wurde. Bei einer angenommenen Aufenthaltszeit der synthetischen Luft in der Probenleitung von 10 s und einer maximalen Ozonkonzentration von 130 ppb werden so theoretisch mehr als 99.9% des Ozons zu NO<sub>2</sub> umgesetzt. Die festgelegte NO-Konzentration führte zu einer vollständigen Reduktion des Ozoneinflusses. Die Wiederfindung aller untersuchten ungesättigten VOCs im Multikomponentenstandard lag zwischen 97-103% (Abbildung 17). Eine Artefaktbildung durch die Nutzung von NO wie von Helmig (1997) beschrieben, konnte nicht beobachtet werden. Des Weiteren wird der Probenluft sowohl bei der Kalibrierung als auch bei den Kammerexperimenten NO zugesetzt, so dass etwaige Effekte durch die Nutzung von NO in die Kalibrierung mit eingehen.



**Abbildung 17: Mittlere Wiederfindung ungesättigter VOCs unter Anwendung chemischer Ozonisation mittels NO**

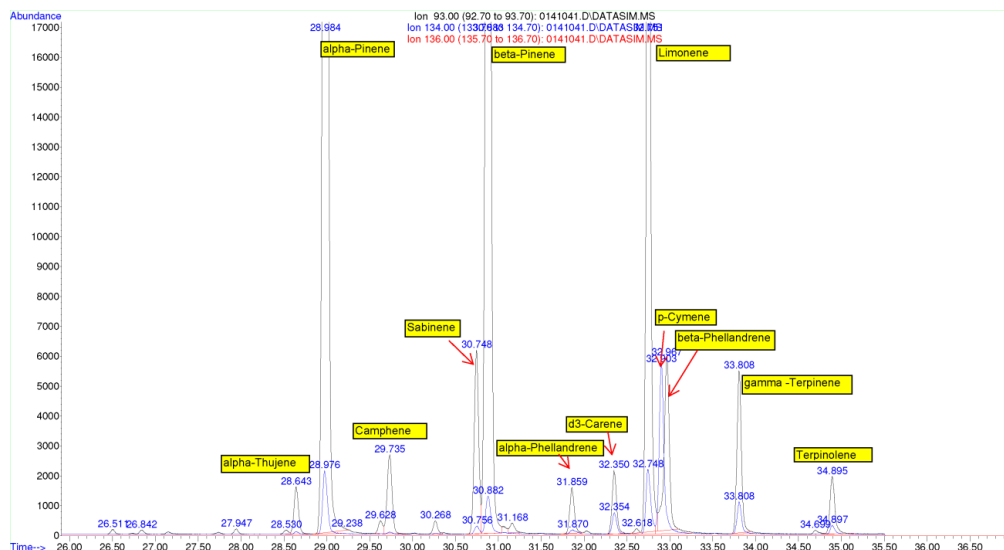
### 3.2.5 Thermischer Zerfall und Isomerisierung

Allgemein handelt es sich bei Terpenen und MBO um chemisch sehr labile Analyten. Katalytisch aktive Oberflächen können besonders während der Probenanreicherung und der anschließenden Desorption zu Analytverlusten durch verschiedene Zerfallsreaktionen führen (Arnts, 2010; Coeur et al., 1997). Durch Wasserabspaltung kann aus MBO thermisch Isopren erzeugt werden (Todd und Bielawski, 2013). Terpene werden unter hohen Temperaturen durch verschiedene Isomerisierungsreaktionen ineinander umgewandelt (Stolle et al., 2006).



**Abbildung 18: Beobachtete Zerfalls- und Isomerisierungsreaktionen von Monoterpenen und MBO**

Die benötigte Maximaltemperatur um im TDSG alle Analyten quantitativ innerhalb einer sinnvollen Zeitspanne zu desorbieren beträgt bei den beiden verwendeten GC-Systemen 300-350 °C. Daher ist es möglich, dass die in Abbildung 18 beschriebenen Reaktionen zu signifikanten Analytverlusten bei der Desorption führen. Um diese Verluste zu quantifizieren ist ein Multikomponentenstandard allein nur bedingt geeignet, da die Ausgangsverbindung der gebildeten Zersetzungsprodukte nicht sicher bestimmt werden kann. Der verwendete Multikomponentenstandard enthält vier Monoterpene ( $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen, Sabinen und Limonen). Bei einem Langzeitexperiment wurde festgestellt, dass bei kontinuierlichem Betrieb mehrere Tage nach Einbau eines neuen Thermodesorptionsröhrchens (Glas AD 6mm gefüllt mit Carbotrap 300, Gerstel, Mülheim, Deutschland) zunehmend weitere Peaks in den Chromatogrammen beobachtet wurden, die aufgrund des  $m/z$ -Verhältnisses 93 im Massenspektrometer klar als Monoterpene identifiziert werden konnten. Eine nähere Substanzidentifizierung anhand der Massenspektren war aufgrund der Ähnlichkeit der Terpenspektren nicht möglich. Deshalb wurde eine Identifizierung anhand des Kovats-Index (relative Retentionszeit bezogen auf eine Vergleichssubstanz) vorgenommen (Kim et al., 2005). Anhand dessen konnten 8 Terpene als Zersetzungsprodukte ermittelt werden (Abbildung 19). Um die Zersetzungsprodukte sicher einzelnen Substanzen zuzuordnen, wurden vier weitere Gasstandards hergestellt, die nur ein oder zwei Monoterpene enthalten. Die Vermessung der Einzelkomponentenstandards ergab, dass  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen und Limonen nur sehr gering zur Bildung von Zerfallsprodukten beitragen. Die beobachteten Zersetzungsprodukte bei Messungen des Multikomponentenstandards können vorwiegend auf den Zerfall und die Isomerisierung von Sabinen zurückgeführt werden.



**Abbildung 19: Detektierte Zersetzungsprodukte im Multikomponentenstandard**

Ein Einfluss von Sabinen auf die Wiederfindung anderer Monoterpene durch die Sättigung aktiver Stellen kann weiterhin ausgeschlossen werden, da im FID Kalibriermessungen von verdünnten Einzelkomponentenstandards nicht signifikant von Messungen des Multikomponentenstandards abweichen (Abbildung 7). Dies ist besonders für Saphirexperimente von großer Bedeutung, da hier meist nur ein VOC in die Kammer gegeben wird.

Neben dem beobachteten Zerfall von Sabinen traten nach mehreren Wochen kontinuierlichen Betriebs der GC-Systeme weitere Zerfallsreaktionen auf. Dabei wird  $\beta$ -Pinen in Limonen konvertiert sowie Limonen in p-Cymol umgesetzt. Diese Reaktionen können laut Literatur sowohl radikalisch bei hohen Temperaturen als auch sauer katalysiert an Oberflächen stattfinden. Um die thermische Belastung der Analyten zu reduzieren, wurde die Desorptionstemperatur im Thermodesorptionssystem von 350°C auf 300°C reduziert und die Heizrate von 180°C/min auf 75°C/min verlangsamt. Dies erlaubt eine quantitative Desorption von Analyten mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen unter vertretbaren Desorptionszeiten. Um die sauren katalytisch aktiven Glasoberflächen der Thermodesorptionsröhrchen zu passivieren, wurden zwei Beschichtungen auf ihre Anwendbarkeit getestet. Die auf einen Camsco Edelstahlliner ausgebrachte Beschichtung Silconert 2000 (SilcoTec GmbH, Bad Homburg, Deutschland) führte sofort nach dem Einbau zu starken Verlusten von  $\beta$ -Pinen und wurde nicht weiter getestet. Hingegen konnte die Lebensdauer der Thermodesorptionsliners durch Nutzung der Innosil-Desaktivierung (CS Chromatographie Service GmbH, Langerwehe, Deutschland) deutlich verlängert werden. Hierbei werden die Hydroxylgruppen an der Glasoberfläche mittels eines fluorierten Silanisierungsmittels umgesetzt. Ein Wechsel des Thermodesorptionsliners während der Kampagne war damit nicht mehr notwendig.

Sekundäre Alkohole wie MBO können unter Wasserabspaltung thermisch leicht zu Isopren umgesetzt werden. Eine Auswertung der relativen Empfindlichkeit von MBO und Isopren im FID ergab, dass bezogen auf das Peakflächenverhältnis der Substanzen mehr Isopren und weniger MBO detektiert wurde als in den Spezifikationen des Standards angegeben. Um das gemessene Peakflächenverhältnis zu erklären, müssen 29.1% des im Standard enthaltenen MBOs zu Isopren umgewandelt werden. In einer Versuchsreihe zur thermischen Zersetzung von MBO wurden die Ventiltemperatur im Thermodesorptionssystem sowie die Temperaturprogramme des Kaltaufgabe- sowie des Thermodesorptionssystems variiert.

**Tabelle 10: Versuchsbedingungen bei der Optimierung der Geräteparameter für die Messung von MBO**

Ventiltemperatur	KAS Temperaturprogramm	Umgesetztes MBO
300°C	-130°C <sup>16°C/min</sup> 150°C (0 min) <sup>12°C/min</sup> 300°C (3 min)	29.1%
210°C	-110°C <sup>16°C/min</sup> 150°C (0 min) <sup>12°C/min</sup> 300°C (3 min)	13.6%
150°C	-110°C <sup>16°C/min</sup> 150°C (0 min) <sup>12°C/min</sup> 300°C (3 min)	10.0%
150°C	-110°C <sup>16°C/min</sup> 150°C (1 min) <sup>12°C/min</sup> 300°C (3 min)	6.6%

Eine Reduzierung der Ventiltemperatur auf 150°C und die Integration einer Haltephase von einer Minute bei 150°C im Temperaturprogramm des Kaltaufgabesystems führen zu einer starken Reduktion des MBO-Umsatzes auf 6.6%. Die im Abschnitt der Monoterpene beschriebenen Anpassungen des Temperaturprogramms des Thermodesorptionssystems haben keinen negativen Einfluss auf den Anteil des umgesetzten MBOs.

### **Zusammenfassung**

Durch die in Abschnitt 3.2 beschriebenen Optimierungen des VOC-Messsystems konnten folgende Ziele erreicht werden:

- die Performance beider GC-Systeme kann durch den internen Standard permanent auch während der Experimente überwacht werden
- auftretende Empfindlichkeitsänderungen im Massenspektrometer können unter Verwendung eines internen Standards für alle m/z-Verhältnisse im Bereich von 30-180 m/z spezifisch korrigiert werden
- durch die Verwendung von windungsfreien CI-Filamenten in den Massenspektrometern wird keine Empfindlichkeitszunahme bei einer erhöhten Standardgaskonzentration mehr beobachtet
- der systematische Fehler der VOC-Daten durch den Einfluss der relativen Feuchte der Probenluft wurde auf maximal 7% verringert
- durch die chemische Ozontitration mit NO wird der Einfluss der Ozonkonzentration der Probenluft auf die Wiederfindung der Analyten vollständig reduziert
- die Verwendung von inertisierten Oberflächen in der Probenanreicherung garantiert eine Minimierung von thermischen Zerfallsprozessen und Isomerisierungsreaktionen über einen Zeitraum von 2 Monaten
- die hergestellten Einzelkomponentenstandards erlauben eine Überprüfung der Systemertheit

Alle genannten Optimierungen führen dazu, dass mit den beiden GC-Systemen labile Analyten nahezu interferenzfrei quantifiziert werden können. Mögliche Änderungen der Geräteperformance werden durch die Verwendung der Einzelkomponentenstandards und des internen Standards frühzeitig detektiert und können bei Bedarf korrigiert werden.



## 4. SAPHIR-Experimente

### 4.1 SAPHIR

#### 4.1.1 Aufbau und Instrumentierung

Die SAPHIR Atmosphärensimulationskammer auf dem Gelände des Forschungszentrums Jülich dient zur Untersuchung komplexer atmosphärenchemischer Mechanismen unter kontrollierten, natürlichen Bedingungen (Poppe et al., 2007; Rohrer et al., 2005; Schlosser et al., 2007; Schlosser et al., 2009). Die zylindrische Atmosphärensimulationskammer besteht aus einer doppelwandigen FEP- Teflonfolie von 125-250  $\mu\text{m}$  Wandstärke (Foiltec, Bremen, Deutschland), die an einem Stahlskelett befestigt ist. Mit einer Länge von 18 m und einem Durchmesser von 5 m ergibt sich ein Kammervolumen von ca. 270  $\text{m}^3$ .



**Abbildung 20: SAPHIR Atmosphärensimulationskammer im Forschungszentrum Jülich**

Das große Kammervolumen und die Inertheit der FEP-Teflonfolie garantieren eine Minimierung von Wandeffekten. Als Lichtquelle für die Kammer wird natürliches Sonnenlicht genutzt. Die verwendete FEP-Teflonfolie besitzt eine Transmission von ca. 85% für sichtbares Licht, UV-A und UV-B, um den Ablauf photochemischer Reaktionen unter natürlichen Bedingungen zu gewährleisten. Ein Lamellensystem erlaubt den Wechsel zwischen dunkler und voll beleuchteter Kammer innerhalb von 50 s. Um photochemische Abbauprozesse organischer Verbindungen im sub-ppb-Bereich zu untersuchen, wird die Atmosphärensimulationskammer mit hochreiner synthetischer Luft betrieben ( $\text{N}_2$  99.9999%,  $\text{O}_2$  99.9999%).

Ein Betrieb bei 50 Pa über Atmosphärendruck verhindert die Diffusion von Komponenten aus der Außenluft in die Kammer und hält die FEP-Folie unter Spannung. Die Flusststeuerung der Kammer erlaubt eine maximale Gasaustauschrate von bis zu 300 m<sup>3</sup>/h in der SAPHIR Atmosphärensimulationskammer. Während des experimentellen Betriebs werden Gasverluste durch die Entnahme von Kammerluft durch Instrumente sowie Leckagen der Kammerfolie über einen Zufluss von ca. 9 m<sup>3</sup>/h ausgeglichen. Dieser Zufluss führt zu einer Verdünnung aller in der Kammer vorhandenen Substanzen von 3% h<sup>-1</sup>. Nach Abschluss eines Versuchs wird die Kammer für ca. 12 Stunden bei einer Gasaustauschrate von 150 m<sup>3</sup>/h gespült, um die Konzentration der in SAPHIR vorhandenen Spurengase unter die Nachweisgrenze der installierten Messgeräte zu senken. Über einen installierten Flügelventilator wird eine homogene Durchmischung innerhalb der Atmosphärensimulationskammer während der Versuche sichergestellt. Zur Untersuchung atmosphärischer Abbaumechanismen ist die SAPHIR Atmosphärensimulationskammer mit einem umfassenden Satz an Instrumenten ausgestattet. Diese befinden sich in unter der Kammer platzierten Containern oder sind direkt an der Atmosphärensimulationskammer installiert. Tabelle 11 gibt eine detaillierte Zusammenfassung aller in den Versuchen verwendeten Instrumente. Bis auf die Gaschromatographen und den RGA (Reductive gas analyser) wurde alle weiteren Instrumente während der Messkampagne von anderen Arbeitsgruppen betrieben. Die spezifischen Fehler und die Zeitauflösung der für die Auswertung der Experimente genutzten Messinstrumente sind in Tabelle 12 angegeben.

Tabelle 11: Liste der während der Messkampagne verwendeten Instrumente

Parameter	Messmethode	Instrument
VOCs	Gaschromatographie	Agilent 7890N
VOCs	Proton transfer reaction mass spectrometry (PTR-MS) <sup>1</sup>	Ionicon Analytik
HCHO	Hantzsch-Reaktion <sup>2</sup>	AERO Laser AL4001
HONO	Long path absorption photometry (LOPAP) <sup>3</sup>	QUMA Elektronik & Analytik
CO	Reductive gas analyser (RGA) <sup>4</sup>	Trace Analytical RGA-3
CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	Cavity ring-down spectroscopy (CRDS) <sup>5</sup>	Picarro G2301
NO, NO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub>	Chemilumineszenz <sup>6</sup>	Eco Physics TR 780
OH, HCHO	Differential optical absorption spectroscopy (DOAS) <sup>7</sup>	Jülich DOAS-Instrument
OH, HO <sub>2</sub> , RO <sub>2</sub>	Laser-induced fluorescence (LIF) <sup>8,9</sup>	Jülich RO <sub>x</sub> -LIF-System
OH-Lebenszeit	Flash photolysis/ laser induced fluorescence (FP/LIF) <sup>10</sup>	Jülich RO <sub>x</sub> -LIF-System
Aerosolgrößenverteilung	Scanning mobility particle sizer (SMPS) <sup>11</sup>	TSI 3080
Partikelanzahl	Condensed particle counter (CPC)	TSI UWCPC3786
Aerosolzusammensetzung	Aerosol mass spectrometer (AMS) <sup>12</sup>	Aerodyne Research
Photolysefrequenzen	Spektralradiometrie (SR) <sup>13</sup>	Bentham 300
Temperatur	Ultraschallanemometer (USA)	Metek USA-1
Druck	Druckventil	Setra Systems 270
Flussrate	Massenflussregler	Brooks

<sup>1</sup> Jordan et al. (2009), <sup>2</sup> Kelly und Fortune (1994), <sup>3</sup> Heland et al. (2001), <sup>4</sup> Wegener et al. (2007), <sup>5</sup> Crosson (2008), <sup>6</sup> Rohrer und Brüning (1992),

<sup>7</sup> Hausmann et al. (1997), <sup>8</sup> Fuchs et al. (2008), <sup>9</sup> Holland et al. (1995), <sup>10</sup> Lou et al. (2010), <sup>11</sup> Sioutas (1999), <sup>12</sup> Jayne et al. (2000), <sup>13</sup> Bohn und Zilken (2005)

**Tabelle 12: Zeitauflösung und charakteristische Fehler der in der Messkampagne verwendeten Instrumente (übernommen von Fuchs et al. (eingereicht 2014))**

Parameter (Instrument)	Zeitauflösung in s	1 $\sigma$ Präzision	1 $\sigma$ Richtigkeit
OH (DOAS <sup>a</sup> )	205	0.8 x10 <sup>6</sup> cm <sup>-3</sup>	6.5%
OH (LIF <sup>b</sup> )	47	0.3 x10 <sup>6</sup> cm <sup>-3</sup>	13%
k(OH) (FP/LIF <sup>c</sup> )	180	0.3 s <sup>-1</sup>	0.5 s <sup>-1</sup>
HO <sub>2</sub> (LIF)	47	1.5 x10 <sup>7</sup> cm <sup>-3</sup>	16%
NO (CL <sup>d</sup> )	180	4 pptv	5%
O <sub>3</sub> (CL)	180	60 pptv	5%
HONO (LOPAP <sup>e</sup> )	300	1.3 pptv	10%
J (Spektralradiometer)	60	10%	10%
VOC (PTR-TOF-MS <sup>f</sup> )	30	4%	15%
VOC (GC/FID)	1800	substanzabhängig 4-8%	5%

<sup>a</sup>Differential Optical Absorption Spectroscopy, <sup>b</sup>Laser Induced Fluorescence, <sup>c</sup>Flash photolysis/ Laser Induced Fluorescence, <sup>d</sup>Chemilumineszens, <sup>e</sup>Long Path Absorption Photometer, <sup>f</sup>Proton-Transfer-Reaction Time-Of-Flight Mass-Spectrometry

#### 4.1.2 Dosierung von Spurengasen und VOCs

Die Zugaben von Methan, CO und CO<sub>2</sub> an den Versuchstagen erfolgten über Massenflussregler in einem definierten Zeitintervall aus Prüfgasflaschen. Für die Injektion von VOCs in die SAPHIR Atmosphärensimulationskammer steht ein Flüssiginjektionssystem zur Verfügung. Mittels einer Spritze wird das VOC in einen auf 95°C beheizten Verdampfungsraum injiziert und die gasförmige Substanz von einem Spülgasstrom in die Kammer überführt. Da es sich sowohl bei Terpenen als auch bei MBO um thermolabile Analyten handelt (siehe 3.2.5) und der Flüssiginjektor keine Oberflächendesaktivierung aufweist, wurde eine andere Injektionstechnik verwendet. Dazu wurden die Verbindungen einzeln in vorher evakuierte 6 L-SilcoCan-Kanister eingespritzt. Anschließend wurden die Kanister unter Nutzung von Sauerstoff mit 3 bar Druck beaufschlagt. Ein Teil des Gasgemisches wurde an einer Apparatur zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts von Gasproben (EC/OC-Apparatur) vermessen (Kofahl, 2012). Dazu wurde das VOC über einen Platinkatalysator im Sauerstoffstrom oxidiert und das entstandene CO<sub>2</sub> über ein Cavity-ring-down-IR-Spektrometer quantifiziert (siehe Abbildung 21).

Der zweite Teil des Gasgemisches wurde über einen Massenflussregler in die SAPHIR-Atmosphärensimulationskammer injiziert. Über die vorher bestimmte CO<sub>2</sub>-Menge (ppm)  $C_{CO_2}$ , die Kohlenstoffanzahl des VOCs  $N_C$ , die Injektionsdauer  $\Delta t$  (min), den Injektionsfluss  $Q$  (Standard ml/min, 1atm 0°C), die Kammertemperatur  $T$  und das Kammervolumen  $V_K$  (dm<sup>3</sup>) kann die resultierende VOC-Konzentration  $C_{VOC}$  (ppb) berechnet werden.

$$C_{VOC} = \frac{C_{CO_2}}{N_C} Q \times \frac{(T/273,15K)}{V_K} \times \Delta t \quad (4.1)$$



**Abbildung 21: Schematischer Aufbau der EC/OC-Apparatur zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts von Gasproben**

Die Bestimmung des Kohlenstoffgehalts der Gasproben im Kanister vor und nach der Injektion eines Teils des Gasgemisches in SAPHIR zeigen die Reproduzierbarkeit der Messungen an der EC/OC-Apparatur. Der maximale Variationskoeffizient der Doppelbestimmungen beträgt 10% (Anhang B). Da alle weiteren Größen aus Gleichung 4.1 nur geringfügig zu einer Erhöhung der Unsicherheit der berechneten Kanisterinjektion beitragen, wird die Absolutgenauigkeit der Kanisterinjektion mit  $\pm 10\%$  angenommen.

### 4.1.3 Charakterisierung der spezifischen Kammereigenschaften

Neben den zugegebenen VOCs und Spurengasen wird nach dem Öffnen des Daches in SAPHIR die Bildung von salpetriger Säure (HONO), Aceton und Formaldehyd beobachtet, obwohl die Kammer am Vortag mit synthetischer Luft gespült wurde. Diese Beobachtung ist auf unbekannte Kammerquellen dieser Substanzen zurückzuführen. Die Quellstärken wurden in Referenzexperimenten auf ihre Abhängigkeiten hin untersucht und können durch die empirischen Gleichungen 4.2, 4.3 und 4.4 parametrisiert (Rohrer et al., 2005) und damit in den Simulationsrechnungen und bei der Bestimmung von Produktausbeuten berücksichtigt werden. Die Quellstärken sind abhängig von der Temperatur, der Lichtintensität (berücksichtigt durch die Photolysefrequenz  $J_{NO_2}$ ) und der in SAPHIR herrschenden relativen Luftfeuchte  $RH$ . Bei  $a$  handelt es sich um einen zur Anpassung der berechneten Kammerquellen an die Messdaten benötigten Skalierungsfaktor.

$$S_{HCHO} = a_{HCHO} \times J_{NO_2} \times \left(0.21 + 2.6 \times 10^{-2} \times \frac{RH}{\%}\right) \times \exp\left(-\frac{2880K}{T}\right) \quad (4.2)$$

$$S_{ACETON} = a_{ACETON} \times J_{NO_2} \times \left(0.21 + 2.6 \times 10^{-2} \times \frac{RH}{\%}\right) \times \exp\left(-\frac{2880K}{T}\right) \quad (4.3)$$

$$S_{HONO} = a_{HONO} \times J_{NO_2} \times \left(1 + \left(\frac{RH}{11.6\%}\right)\right) \times \exp\left(-\frac{3950K}{T}\right) \quad (4.4)$$

Die Abbildung 22 zeigt den zeitlichen Verlauf der angenommenen Skalierungsfaktoren  $a$  während der Messkampagne. Der Skalierungsfaktor für Aceton  $a_{ACETON}$  ist über den gesamten Kampagnenzeitraum sehr konstant. Dagegen steigt der angenommene Formaldehydskalierungsfaktor  $a_{HCHO}$  über den Kampagnenverlauf stark an. Der Skalierungsfaktor für HONO  $a_{HONO}$  ist während der Messkampagne relativ konstant, weist aber eine deutlich stärkere Streuung auf als der Skalierungsfaktor von Aceton. Unter Nutzung der Gleichungen 4.2-4.4 ergeben sich für typische Versuchsbedingungen ( $T=295\text{ K}$ ,  $J_{NO_2}=0.004\text{ s}^{-1}$ ,  $RH=50\text{ \%}$ ) maximale Quellstärken von  $250\text{ ppt h}^{-1}$ ,  $94\text{ ppt h}^{-1}$  und  $252\text{ ppt h}^{-1}$  für Formaldehyd, Aceton und HONO.

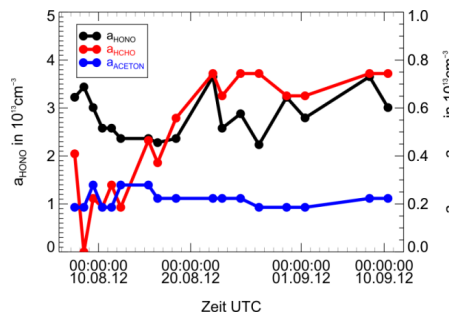


Abbildung 22: Skalierungsfaktoren der Quellstärken für die parametrisierten Kammerquellen von HONO, Formaldehyd und Aceton im Jahr 2012

## 4.2 Radikalmessungen an SAPHIR

Die SAPHIR Atmosphärensimulationskammer ist mit Instrumenten zur Bestimmung der OH-, HO<sub>2</sub>- und RO<sub>2</sub>-Konzentration ausgestattet. OH-Radikale können in SAPHIR mit zwei unterschiedlichen optischen Messmethoden detektiert werden. Beide Verfahren nutzen die charakteristischen Absorptionslinien des OH-Radikals im UV-Spektrum des Lichts. Beim DOAS-Instrument (Differential Optical Absorption Spectroscopy) wird aus der Abschwächung der Intensität eines UV-Lasers im Wellenlängenbereich um 308 nm die OH-Konzentration mit Hilfe des Lambert-Beerschen-Gesetzes und dem differentiellen Absorptionsquerschnitt berechnet (Dorn et al., 1996; Hausmann et al., 1997). Es handelt sich deshalb um eine absolute Messmethode zur Bestimmung der OH-Konzentration. Das zweite zur Quantifizierung von OH genutzte Messinstrument verwendet die laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) zur Detektion von OH (Hofzumahaus et al., 1996; Holland et al., 1995) und basiert auf der von Hard et al. (1984) entwickelten FAGE-Technik (fluorescence assay by gas expansion). Die OH-Radikale werden dabei in einer Messzelle durch einen gepulsten UV-Laser zur Fluoreszenz angeregt. Da sich mit dieser Methode nicht auf einfache Weise (durch viele instrumentenspezifische Parameter) die OH Konzentration aus der Fluoreszenzintensität berechnen lässt, wird das LIF-Instrument in regelmäßigen Abständen mit einer Radikalquelle kalibriert. In der Radikalquelle wird Wasserdampf in synthetischer Luft mit 185 nm-Strahlung einer Quecksilberdampflampe photolysiert (R. 4.1). Für die Berechnung der gebildeten OH-Konzentration wird die gemessene Konzentration des ebenfalls photolytisch gebildeten Ozons als Referenz herangezogen (R. 4.2, R. 4.3).



Die gemessenen OH-Konzentrationen beider Instrumente wurden in den letzten 10 Jahren in mehreren Messkampagnen miteinander verglichen (Fuchs et al., 2012; Schlosser et al., 2007; Schlosser et al., 2009) und zeigten innerhalb der Absolutgenauigkeit beider Instrumente (DOAS 6.5%, LIF 10%) keine signifikanten Abweichungen der gemessenen OH-Konzentrationen. Der Vergleich beider Instrumente während der Terpenkampagne ergab, dass in den Jahren 2012 und 2013 die vom LIF-Instrument gemessene OH-Konzentration im Mittel 14% bzw. 7% über der vom DOAS gemessenen OH-Konzentration lag. Diese Abweichungen liegen im Rahmen der systematischen Fehler beider Instrumente für die Terpenkampagne (DOAS 6.5%, LIF 13% übernommen aus Fuchs et al. (eingereicht 2014)).

Die Detektion von HO<sub>2</sub>- und RO<sub>2</sub>-Radikalen erfolgt ebenfalls mit dem LIF-Instrument. Im Gegensatz zum OH-Radikal ist es nicht möglich, HO<sub>2</sub>- und RO<sub>2</sub>-Radikale unter atmosphärischen Konzentrationen direkt über optische Messmethoden zu quantifizieren. HO<sub>2</sub>- und RO<sub>2</sub>-Radikale müssen deshalb in messbare Spezies konvertiert werden. In der HO<sub>2</sub>- und RO<sub>2</sub>-Messzelle des

LIF-Instruments an SAPHIR werden  $\text{HO}_2$ - und  $\text{RO}_2$ -Radikale mittels NO zu OH konvertiert und die entstehenden OH-Radikale durch laserinduzierte Fluoreszenz detektiert (Fuchs et al., 2008). Die Konversion von  $\text{HO}_2$  in OH erfolgt in einen Reaktionsschritt, dagegen erfolgt die Konversion im Fall einfacher Alkylperoxyradikale (z. B.  $\text{CH}_3\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$ ) über drei Reaktionsschritte.



In der  $\text{HO}_2$ -Messzelle wird direkt nach der Einlassdüse NO zum Probengasstrom gegeben.  $\text{HO}_2$  reagiert mit NO zu OH und  $\text{NO}_2$  (R 4.4). Da auch  $\text{RO}_2$ -Radikale über  $\text{HO}_2$  als Zwischenprodukt mit NO zu OH konvertiert werden, stellen  $\text{RO}_2$ -Radikale eine potentielle Interferenz in der  $\text{HO}_2$ -Messzelle dar. Die Reaktionszeit und die NO-Konzentration in der  $\text{HO}_2$ -Messzelle sind deshalb so gewählt, dass ausreichend  $\text{HO}_2$ -Radikale in das messbare OH konvertiert werden, jedoch die Konversion von  $\text{RO}_2$  in OH weitestgehend vermieden wird. Charakterisierungsmessungen mit aus der Reaktion von Alkanen mit OH produzierten einfachen Alkylperoxyradikalen haben gezeigt, dass nur ein kleiner Teil dieser  $\text{RO}_2$ -Radikale innerhalb der Aufenthaltszeit in der  $\text{HO}_2$ -Zelle zu OH konvertiert werden kann. Die Unterdrückung der  $\text{RO}_2$ -Querempfindlichkeit ist für Peroxyradikale von einfachen Alkanen deshalb so effektiv, weil die Zwischenreaktion von RO mit  $\text{O}_2$  (R. 4.5) langsam ist. Im Gegensatz dazu wird ein signifikanter Anteil der bei der Reaktion von Alkenen und Aromaten mit OH gebildeten Hydroxyalkylperoxyradikale durch die höhere Geschwindigkeit der Reaktion 4.5 in der  $\text{HO}_2$ -Zelle zu OH konvertiert (Fuchs et al., 2011). Aus diesem Grund wurde die  $\text{RO}_2$ -Interferenz in der  $\text{HO}_2$ -Messzelle für  $\text{RO}_2$ , die aus den untersuchten VOCs durch Reaktion mit OH gebildet werden, bestimmt. 25% ( $\pm 10\%$ ) aller bei der Reaktion von MBO,  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen, Limonen und Myrcen gebildeten  $\text{RO}_2$  werden in der  $\text{HO}_2$ -Messzelle detektiert (persönliche Kommunikation Dr. Hendrik Fuchs). Für Methan beträgt die  $\text{RO}_2$ -Interferenz 15% ( $\pm 10\%$ ).

Die Aufenthaltsdauer der Probenluft in der  $\text{HO}_2$ -Zelle reicht nicht aus um die meisten  $\text{RO}_2$ -Radikale in zwei Reaktionen mit NO zu OH zu konvertieren. Aus diesem Grund verfügt die  $\text{RO}_2$ -Messzelle des LIF-Instruments über einen vorgeschalteten Konversionsreaktor. In diesem reagieren  $\text{RO}_2$ -Radikale mit NO zu RO-Radikalen (R 4.4). Diese RO-Radikale reagieren mit Sauerstoff zu einem oxigenierten VOC (OVOC) und  $\text{HO}_2$  (R 4.5). Das gebildete  $\text{HO}_2$  wird dann analog zur  $\text{HO}_2$ -Messzelle durch eine weitere Reaktion mit NO zu OH umgesetzt. In einem photochemischen Experiment können sich, auch wenn nur ein Terpenoid eingespritzt wird, unterschiedliche  $\text{RO}_2$ -Isomere bilden. Der nichtlineare Abbau der VOCs führt dazu, dass meistens ein Gemisch von  $\text{RO}_2$ -Spezies in SAPHIR vorliegt.



Damit ein ausreichender Anteil dieser RO<sub>2</sub>-Radikale zu HO<sub>2</sub> umgesetzt werden kann, hat das Probengas eine Aufenthaltszeit von 0.6 s im Konversionsreaktor. Die Reaktionsbedingungen im Konversionsreaktor sind so gewählt, dass einfache Alkylperoxyradikale annähernd quantitativ in OH umgewandelt werden. RO<sub>2</sub>-Radikale, deren Umwandlung in HO<sub>2</sub> durch zusätzliche Reaktionsschritte verzögert wird und die damit nicht innerhalb von drei Reaktionsschritten (R 4.4, R 4.5, R 4.5) zu OH überführt werden können, werden nicht vom LIF-Instrument detektiert. Die RO<sub>2</sub>-Spezies, die aufgrund ihrer schnellen Konversion zu OH in der HO<sub>2</sub>-Messzelle eine Interferenz verursachen, sollten in der RO<sub>2</sub>-Messzelle quantitativ detektiert werden. Um die Wandverluste der ebenfalls in der Probenluft enthaltenen oder durch die Reaktion 4.6 gebildeten OH-Radikale im Reaktor zu reduzieren, wird durch die Zugabe von CO OH in das weniger reaktive HO<sub>2</sub>-Radikal konvertiert (R 4.7). Damit gelangen die atmosphärischen RO<sub>2</sub>-, HO<sub>2</sub>- und OH-Radikale alle in Form von HO<sub>2</sub> vom vorgeschalteten Konversionsreaktor in die eigentliche Messzelle. In dieser wird das HO<sub>2</sub> durch eine weitere NO-Zugabe zu OH umgesetzt.



Die Konvertierung von RO<sub>2</sub> bzw. HO<sub>2</sub> zu OH in den Messzellen bedingt, dass in der HO<sub>2</sub>-Messzelle die Summe der HO<sub>2</sub>- und OH-Radikale und in der RO<sub>2</sub>-Messzelle die Summe der RO<sub>2</sub>-, HO<sub>2</sub>- und OH-Radikale als Messsignal detektiert wird. Durch Subtraktion der gemessenen OH-Konzentration vom Messsignal der HO<sub>2</sub>-Messzelle errechnet sich die HO<sub>2</sub>-Konzentration. Entsprechend ergibt sich die RO<sub>2</sub>-Konzentration aus der Differenz des Signals der RO<sub>2</sub>- und HO<sub>2</sub>-Messzelle. Bedingt dadurch, dass die RO<sub>2</sub>-Konzentration durch Subtraktion des HO<sub>2</sub>-Signals berechnet wird, führt die RO<sub>2</sub>-Interferenz im HO<sub>2</sub>-Kanal des LIF-Instruments auch zu einer Verminderung der berechneten RO<sub>2</sub>-Konzentration.

### 4.3 Messung der OH-Reaktivität

Das OH-Radikal ist eine besonders reaktive und damit kurzlebige Radikalspezies. Aufgrund seiner hohen Reaktivität reagiert OH in der Atmosphäre mit den meisten Spurengasen. Die OH-Reaktivität  $k(\text{OH})$  ist dabei definiert als eine Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung (4.5).

$$k(\text{OH}) = \tau_{\text{OH}}^{-1} = \sum k_{X_i+\text{OH}}[X_i] \quad (4.5)$$

Die OH-Reaktivität errechnet sich aus der Summe der Konzentrationen der mit OH reagierenden Verbindungen  $X_i$  multipliziert mit den Geschwindigkeitskonstanten für die bimolekularen Reaktionen der Verbindungen  $X_i$  mit OH ( $k_{X_i+\text{OH}}$ ). Damit entspricht die OH-Reaktivität der inversen Lebensdauer des OH-Radikals  $\tau_{\text{OH}}^{-1}$ .

Zur Messung der OH-Reaktivität wird in einem von der Probenluft durchströmten Durchflussreaktor mittels eines gepulsten Nd:YAG-Lasers künstlich OH aus der Photolyse von Wasser und Ozon erzeugt. Die erzeugten OH-Radikale reagierten mit den im Probengasstrom vorhandenen Reaktanten  $X_i$ . Der Abfall der OH-Konzentration im Reaktor wird dabei durch eine am Ende des Reaktors befindliche LIF-Messzelle verfolgt (Lou et al., 2010).

Für die zeitliche Änderung der OH-Konzentration gilt dabei:

$$-\frac{d[\text{OH}]}{dt} = \sum k_{X_i+\text{OH}}[X_i][\text{OH}] \quad (4.6)$$

Unter der Annahme, dass die Reaktanten  $X_i$  im Überschuss vorliegen, ergibt sich folgende Formel:

$$[\text{OH}] = [\text{OH}]_0 \times \exp(-\sum k_{X_i+\text{OH}}[X_i]t) \quad (4.7)$$

Die OH-Reaktivität kann damit durch das Anfitten des exponentiellen OH-Konzentrationsabfalls experimentell bestimmt werden.

## 4.4 Experimentablauf

Der Ablauf eines typischen SAPHIR-Experiments wird anhand des CO-Abbauversuchs vom 07.08.2012 erläutert (siehe Abbildung 23). Vor Beginn des Experimentes wurde die SAPHIR-Kammer mit synthetischer Luft über Nacht bei einer Flussrate von ca.  $150 \text{ m}^3/\text{h}$  gespült, um die Konzentration etwaiger Verunreinigungen durch vorherige Versuche bis unter das Detektionslimit der Messgeräte zu senken. Durch die Zugabe eines inerten Tracers erfolgte die Ermittlung der Verdünnungsrate während des Experiments. Hierzu wurden am Versuchsbeginn  $20 \text{ ppm}$   $\text{CO}_2$  in die ausgespülte Kammer injiziert. Anschließend wurde über einen Verdampfer hochreines Milli-Q-Wasser in den Spülfluss der Kammer geleitet. Nach Erreichen einer relativen Feuchte von 75% in der SAPHIR Atmosphärensimulationskammer wurde die Wasserzugabe beendet und der Gaszufluss in die Kammer auf den Experimentfluss von ca.  $10 \text{ m}^3/\text{h}$  reduziert. Neben Wasser gelangen bei der ca. 45-minütigen Befeuchtung auch oxigenierte VOCs wie Aceton, Acetaldehyd und Formaldehyd in SAPHIR (tagesabhängig  $0.0\text{-}1.0 \text{ ppb/h}$ ). Mit dem darauffolgenden Öffnen des Kammerdaches steigt die Konzentration dieser Stoffe weiter an. Die Versuchsphase zwischen dem Öffnen des Daches und der ersten Zugabe der zu untersuchenden Spezies wird als Nullluftphase bezeichnet. In dieser typischerweise zweistündigen Phase ist ein stetiger Anstieg der vom LIF-Instrument gemessenen OH-Konzentration zu beobachten. Die gemessene OH-Konzentration in dieser Versuchsphase liegt typischerweise bei  $1.5 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ . Der Grund hierfür ist die Photolyse der von den Kammerwänden freigesetzten salpetrigen Säure, deren Abbau die Hauptquelle für OH in der Kammer darstellt (Rohrer et al., 2005). Zeitgleich mit dem Abbau von HONO kommt es zu einem Anstieg von NO,  $\text{NO}_2$  und  $\text{O}_3$ . Das gemessene  $k(\text{OH})$  in der Nullluftphase liegt durchschnittlich bei  $1\text{-}2 \text{ s}^{-1}$ . Die Injektion von  $750 \text{ ppb}$  CO, ersichtlich am Anstieg des RGA- und des  $k(\text{OH})$ -Signals in Abbildung 23, beendet die Nullluftphase des Versuchs, an die sich die VOC-Phase anschließt. Die erste Zugabe des Kohlenmonoxids führt zu einem schnellen Abfall der OH-Konzentration und einem zeitgleichen abrupten Anstieg der  $\text{HO}_2$ -Konzentration. Das zeitweise Absinken der OH-,  $\text{HO}_2$ - und NO-Konzentration gegen 12 Uhr koordinierter Weltzeit (UTC) spiegelt die wechselnde Bewölkung während des Versuchstages wieder. Nach zwei weiteren Zugaben von CO wurde die Kammer wieder geschlossen und durch Einschalten des Spülflusses auf das Experiment am nächsten Tag vorbereitet. Die VOC-Oxidationsversuche wurden analog des Experimentablaufs des CO-Versuches durchgeführt. Die optionalen Ozonezugaben in den VOC-Experimenten fanden immer 15 Minuten vor Öffnung des Kammerdaches statt. Eine detaillierte Auflistung aller während der Versuche zugegebenen Spurengase enthält Tabelle 13.

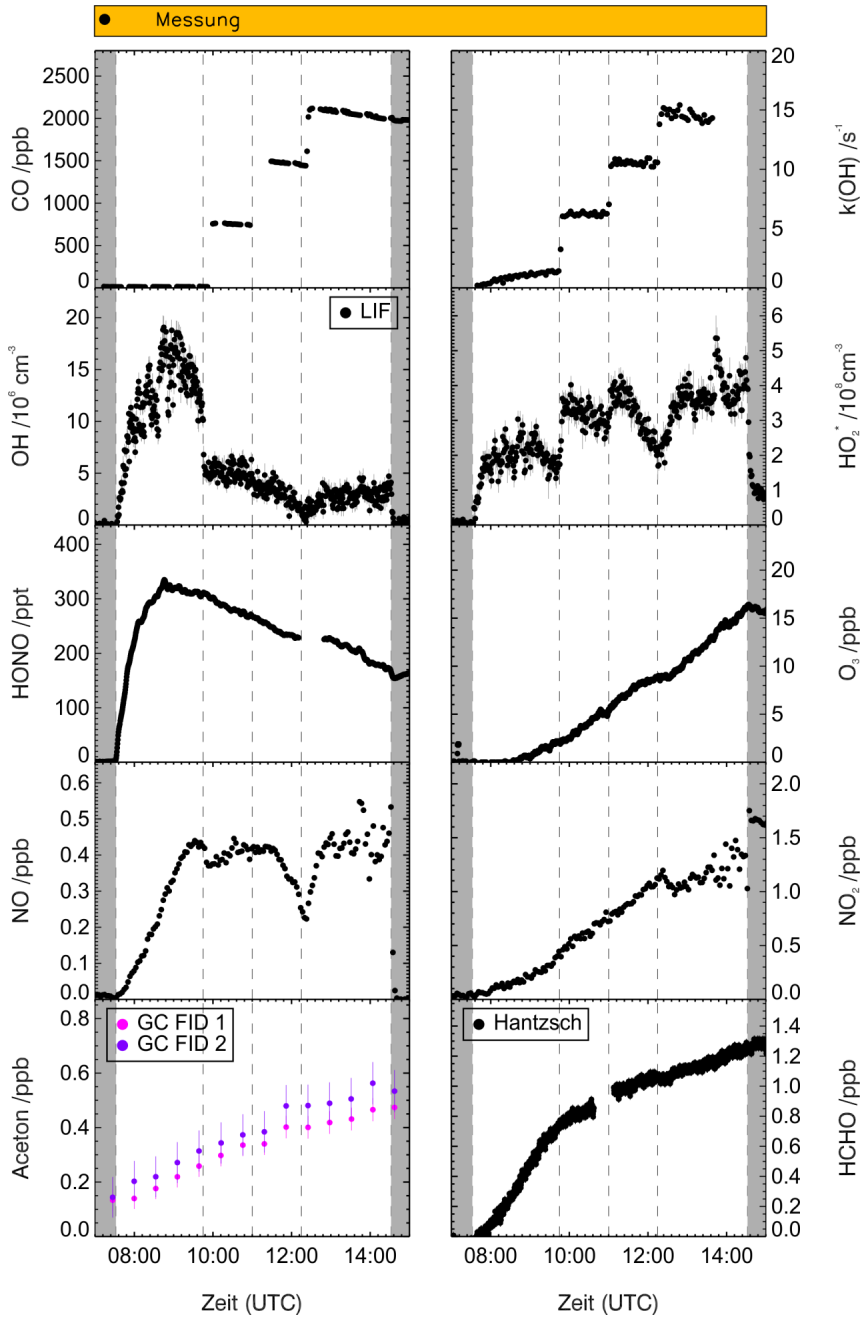


Abbildung 23: Übersicht der gemessenen Radikal- und Spurengaskonzentrationen für das CO-Experiment vom 07.08.2012. Die Dunkelphasen des Experiments sind durch graue Farbbalken dargestellt.

Tabelle 13: Experimentübersicht der Terpenkampagne 2012/13

Exp.	Datum	Reaktant	1. Injektion in ppb	2. Injektion in ppb	3. Injektion in ppb	4. Injektion in ppb	5. Injektion in ppb	CO <sub>2</sub> in ppm	O <sub>3</sub> in ppb	NO <sub>2</sub> in ppb
1	07.08.2012	CO	751	754	-	-	-	24.5	-	-
2	08.08.2012	Limonen	3.82	-	-	-	-	21.2	-	-
3	09.08.2012	$\alpha$ -Pinen	4.16	-	-	-	-	21.5	-	-
4	10.08.2012	Limonen	3.48	-	-	-	-	21.2	-	-
5	11.08.2012	$\alpha$ -Pinen	4.32	-	-	-	-	21.1	-	-
6	12.08.2012	$\beta$ -Pinen	4.34	-	-	-	-	21.2	-	-
7	15.08.2012	$\beta$ -Pinen	4.30	-	-	-	-	21.7	-	-
8	16.08.2012	Myrcen	3.08	2.07	-	-	-	15.7	-	-
9	18.08.2012	MBO	3.77	3.81	2.57	-	-	21.5	35.3	-

Exp.	Datum	Reaktant	1. Injektion in ppb	2. Injektion in ppb	3. Injektion in ppb	4. Injektion in ppb	5. Injektion in ppb	CO <sub>2</sub> in ppm	O <sub>3</sub> in ppb	NO <sub>2</sub> in ppb
10	22.08.2012	Myrcen	2.67	1.79	-	-	-	20 <sup>a</sup>	-	-
11	23.08.2012	MBO	5.20	2.84	2.97	-	-	21.1	46.3	-
12	25.08.2012	CO, CH <sub>4</sub>	749	40000 <sup>b</sup>	40000 <sup>b</sup>	-	-	21.4	-	-
13	27.08.2012	β-Pinen	2.79	0.94	0.95	-	-	20.8	49.6	-
14	30.08.2012	α-Pinen	2.51	1.69	1.70	-	-	20.6	52.8	-
15	01.09.2012	Limonen	2.98	2.97	2.20 <sup>c</sup>	-	-	20.5	54.3	-
16	08.09.2012	MBO	3.45	1.76	2.57	-	-	20.3	54.4	-
17	10.09.2012	Myrcen	1.23	1.23	1.54	2.49	1.00 <sup>c</sup>	20.9	52.1	-
18	17.07.2013	Myrcen	2.20	3.30	2.20	2.20 <sup>c</sup>	-	20 <sup>a</sup>	51.5	-
19	18.07.2013	Myrcen	2.70	2.16	2.16	2.16	-	20 <sup>a</sup>	51.2	-

Alle angegebenen Zugabemengen beziehen sich auf die gemessenen Konzentrationssprünge. Für die VOC-Injektionen ist der berechnete Wert aus der Kanisterinjektion angegeben.

<sup>a, b</sup> Injektionsmenge über den von Massenflussreglern bestimmten Fluss in die SAPHIR-Kammer berechnet

<sup>c</sup> Injektionsmenge abgeschätzt, da der Kanister während der Zugabe keinen ausreichenden Druck aufwies

## 5. Analyse der experimentellen VOC-Daten

### 5.1 VOC-Messgerätevergleich

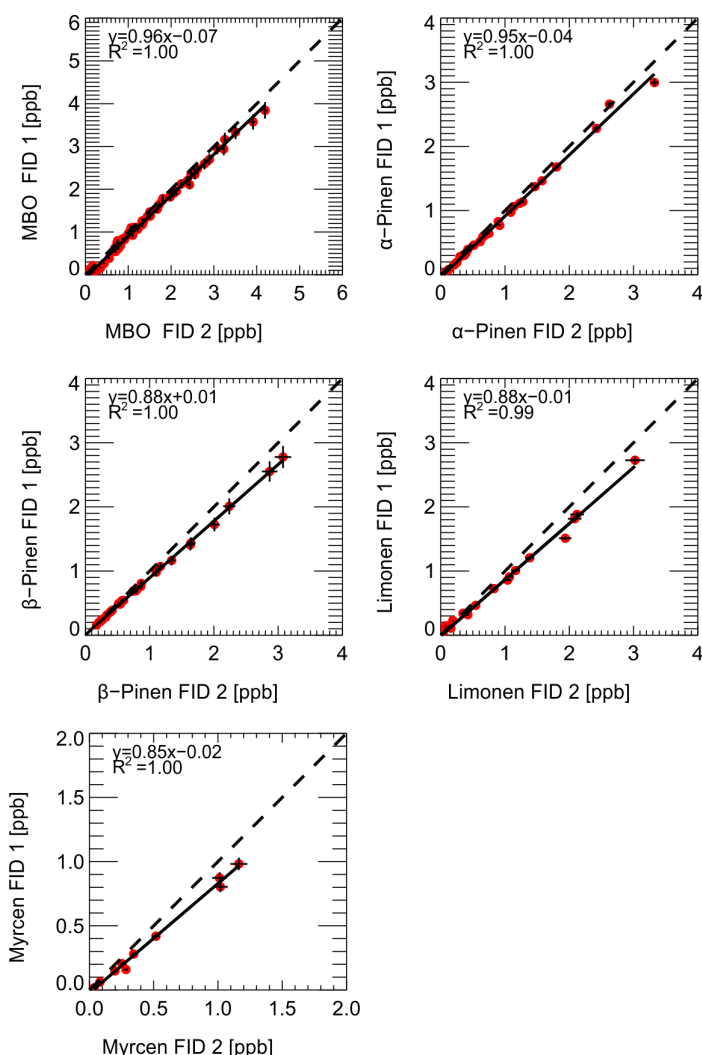
Für die mechanistischen Untersuchungen des Terpenoidabbaus stellen die gemessenen VOC-Konzentrationen eine zentrale Messgröße dar. Die in SAPHIR injizierte VOC-Menge bestimmt die zu erwartende Reduktion der gemessenen OH-Konzentration sowie die Konzentrationen der beim VOC-Abbau gebildeten  $\text{RO}_2$ - und  $\text{HO}_2$ -Radikale. Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten sowie der Produktausbeuten ist abhängig von einer sicheren Quantifizierung des untersuchten VOCs und seiner Abbauprodukte. Neben den in Kapitel 3 beschriebenen GC-Systemen stand für die Quantifizierung der VOCs ein PTRMS-Instrument (Proton transfer reaction mass spectrometry) zu Verfügung. Weiterhin konnte über die in Kapitel 4.1.2 erläuterte VOC-Injektionstechnik die VOC-Startkonzentration zu Beginn jedes Versuches berechnet werden. Die Leistungsfähigkeit der angewandten Methoden zur Bestimmung der VOC-Konzentration wird im Folgenden in einem Messgerätevergleich evaluiert.

#### 5.1.1 Korrelation der GC-Systeme

Wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, werden zwei nahezu baugleiche GC/MS/FID-Systeme an der SAPHIR-Atmosphärensimulationskammer betrieben. Die beiden Gaschromatographen wurden während der Kampagne zeitgleich mit verschiedenen Gasstandards nach der in Kapitel 3.1.3 beschriebenen Methode kalibriert. Da beide Gaschromatographen die gleichen Gasstandards nutzen und aufgrund ihrer Bauart den gleichen Einflüssen unterliegen sollten, wird eine gute Übereinstimmung der Korrelation mit der 1:1-Gerade erwartet. In Abbildung 24 sind die Ergebnisse für die einzelnen untersuchten VOCs dargestellt. Für die Korrelationen wurden die Datensätze der beiden GCs zeitsynchronisiert und alle Versuchstage des jeweiligen VOCs zu einer Korrelation zusammengefasst. Das Bestimmtheitsmaß der linearen Regression ist für alle 5 Korrelationen nahe eins und zeigt den linearen Zusammenhang der gemessenen Konzentrationen. Die Anstiege der Regressionsgeraden liegen für MBO und  $\alpha$ -Pinen nahe dem erwarteten Wert eins. Im Gegensatz dazu zeigen die Korrelationen von  $\beta$ -Pinen, Limonen und Myrcen, dass die von GC/FID 1 bestimmten Konzentrationswerte durchschnittlich 12-15 % unter denen von GC/FID 2 liegen. Eine mögliche Erklärung für die beobachteten Konzentrationsunterschiede sind tagesabhängige Schwankungen der Geräteperformance. Die maximale durch Tag-zu-Tag-Schwankungen erklärbare Abweichung  $f$  der Geräte lässt sich dabei über die Verfahrensvariationskoeffizienten der beiden Geräte  $\vartheta_1$   $\vartheta_2$  sowie die Anzahl der korrelierten Experimenttage  $n$  abschätzen.

$$f = \sqrt{\left(\frac{\vartheta_1}{\sqrt{n-1}}\right)^2 + \left(\frac{\vartheta_2}{\sqrt{n-1}}\right)^2} \quad (5.1)$$

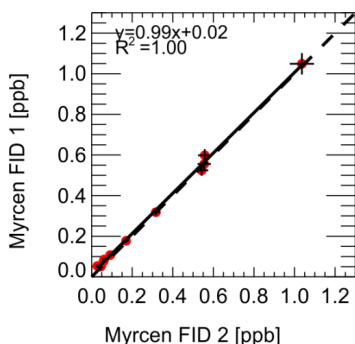
Aus Gleichung 5.1 ergeben sich für MBO,  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen, Limonen und Myrcen maximal tolerierbare Abweichungen der beiden Geräte von 5.5 %, 4.8 %, 6.3 %, 7.9 % und 5.5 %. Die von GC 1 und GC 2 gemessenen Konzentrationen von  $\beta$ -Pinen, Limonen und Myrcen weichen damit systematisch voneinander ab. Als Grund für die systematische Abweichung der Korrelationen von der 1:1-Geraden kommen zwei Effekte in Frage. Erstens ist es möglich, dass die in GC/FID 1 verbauten Adsorptionsröhrchen eine bessere Desaktivierung aufwiesen und es so zu geringeren, im Kapitel 3.2.5 beschriebenen Verlustprozessen kam.



**Abbildung 24:** Korrelation der beiden GC-Systeme für die verschiedenen Analyten während der Messkampagne 2012. Alle Regressionsgeraden wurden über einen ungewichteten linearen Fit bestimmt. Die eingezeichneten Fehlerbalken zeigen die 1 $\sigma$ -Präzision der Datenpunkte.



Systematische Abweichungen von Kalibriermessungen des Multikomponentenstandards von denen des Einzelkomponentenstandards, die ein Hinweis auf katalytisch aktive Stellen wären, wurden jedoch während der gesamten 1,5 Monaten der Terpenkampagne nicht beobachtet. Eine andere Möglichkeit zur Erklärung der Beobachtung ist der 1,5 m kürzere Leitungsweg von SAPHIR zu GC/FID 1 (siehe dazu Abbildung 4) und die dadurch kürzere Zeit für die Titration des in der Probenluft enthaltenen Ozons durch NO. Für die ergänzenden Experimente im Jahr 2013 wurden deshalb bei beiden Geräten alle Liner getauscht und die zugegebene Menge NO-Kalibriergas von 1300 ppb auf 2200 ppb erhöht. Das Ergebnis ist eine nahezu ideale 1:1-Korrelation der Geräte für Myrcen im Jahr 2013 (siehe Abbildung 25).



**Abbildung 25: Korrelation der beiden GC-Systeme für die Myrcenexperimente 2013. Die Regressionsgerade wurde über einen ungewichteten linearen Fit bestimmt. Die eingezeichneten Fehlerbalken zeigen die  $1\sigma$ -Präzision der Datenpunkte.**

### 5.1.2 Korrelation GC-Systeme mit dem PTRMS

Parallel zu den GC-Messungen wurde die VOC-Konzentration während der Experimente mit einem PTRMS bestimmt. Da das PTRMS keine chromatographische Substanztrennung anwendet, stehen VOC-Daten in sehr hoher Zeitauflösung (1 min) zur Verfügung. Um die PTRMS-Daten mit denen der beiden Gaschromatographen (Zeitauflösung 30 min) zu vergleichen, wurde die mittlere VOC-Konzentration im PTRMS für das zehninminütige Probennahmeintervall der Gaschromatographen bestimmt. Aufgrund seiner fehlenden Probenanreicherung eignet sich das PTRMS besonders für die Quantifizierung von höher oxigenierten oder reaktiven VOCs. Trotz hochaufgelöster Massenspektren ist jedoch nur eine begrenzte Unterscheidung von Terpenen möglich (Misztal et al., 2012). Die Kalibrierung der GCs und des PTRMS erfolgt über zwei verschiedene Methoden. Im Gegensatz zu den Gaschromatographen, die mit einem auf  $\pm 5\%$  Absolutgenauigkeit zertifizierten Referenzstandard (APEL 8) kalibriert wurden, erfolgte beim PTRMS die Kalibrierung über den VOC-Massenverlust einer Diffusionsquelle. Die Absolutgenauigkeit dieser Methode beträgt  $\pm 15\%$ . Um die aus der Kalibrierung resultierenden systematischen Abweichungen der Messgeräte zu bestimmen, wurden von allen drei

Messgeräten selbsthergestellte Vergleichsstandards vermessen und die Konzentration der enthaltenen VOCs mit der jeweiligen gerätespezifischen Kalibriermethode bestimmt (siehe Tabelle 14).  $C_{\text{APEL8}}$  bezeichnet die über den zertifizierten Referenzstandard bestimmte Konzentration des Vergleichsstandards und  $C_{\text{DIFF}}$  die über die Diffusionsquelle bestimmte Konzentration. Der Quotient  $C_{\text{DIFF}}/C_{\text{APEL8}}$  stellt somit den Erwartungswert für den Anstieg einer Korrelation von PTRMS- mit GC-Daten dar. Für  $\alpha$ -Pinen, Limonen und MBO weist die Kalibrierung des PTRMS eine 10-13 % geringere Empfindlichkeit auf. Die  $\beta$ -Pinen-Kalibrierung wurde für das PTRMS über die Diffusionsquelle von  $\alpha$ -Pinen bestimmt, da die beiden Substanzen eine sehr ähnliche Detektorempfindlichkeit aufweisen. Wegen der gleichen Empfindlichkeit aller Terpene im FID muss daher das PTRMS für  $\beta$ -Pinen auch eine 13 % geringere Empfindlichkeit aufweisen.

**Tabelle 14: Vergleich der über verschiedene Methoden bestimmten Konzentrationen der Vergleichsstandards**

Vergleichsstandard	$C_{\text{APEL8}}$ in ppb	$C_{\text{DIFF}}$ in ppb	$C_{\text{DIFF}}/C_{\text{APEL}}$
$\alpha$ -Pinen	136.7	154.9	1.13
Limonen	212.0	239.9	1.13
MBO	4.9	5.4	1.10

Da kein von allen Geräten messbarer Vergleichsstandard für Myrcen vorlag, konnte das Verhältnis der Empfindlichkeiten der Kalibrierung nicht bestimmt werden. Für den Vergleich der Myrcen-Konzentrationen ist jedoch zu beachten, dass Myrcen für die Experimente 2012 nur in einer Reinheit von  $\geq 90\%$  zu Verfügung stand. Da es sich, wie aus GC-Messungen bekannt, bei den Verunreinigungen auch um Monoterpene handelt, die vom PTRMS nicht unterschieden werden können, muss von einer maximalen Überbestimmung der Myrcen-Konzentration um 10 % durch das PTRMS ausgegangen werden.

Betrachtet man die in Abbildung 26 und Abbildung 27 dargestellten Graphen, stellt man fest, dass substanzabhängig alle über GC und PTRMS bestimmten VOC-Konzentrationen linear miteinander korrelieren. Die maximale kalibrierbedingte prozentuale Abweichung beider Geräte ergibt sich aus der Summe des Absolutfehlers des GC-Kalibrierstandards  $\Delta C_{\text{APEL}}$ , dem substanzspezifischen Verfahrensvariationskoeffizienten der GC-Kalibrierung  $\vartheta_{\text{GC}}$  geteilt durch die Wurzel der miteinander korrelierten Versuchstage  $n$  minus eins, dem Absolutfehler der Kalibrierung der Diffusionsquelle  $\Delta C_{\text{Diff}}$  sowie für Myrcen der Reinheit  $w$ , der in den Versuchen verwendeten Substanz. Bei allen anderen vier verwendeten VOCs wurden Referenzsubstanzen mit einer Reinheit  $\geq 99\%$  eingesetzt. Damit ergeben sich nach Gleichung (5.2) für die Korrelation beider Gaschromatographen mit dem PTRMS folgende maximale kalibrierbedingte Fehler (siehe Tabelle 15). Dabei ist zu beachten, dass sich der durch die Reinheit bedingte prozentuale Fehler für Myrcen nur einseitig auswirkt.

$$\Delta c_{ges} = \Delta c_{APEL} + \frac{\vartheta_{GC}}{\sqrt{n-1}} + \Delta c_{Diff} + \left[ \left( 1 - \frac{w}{1} \right) \right] \quad (5.2)$$

**Tabelle 15: Maximale tolerierbare Abweichung der VOC-Konzentration für die Korrelation der Gaschromatographen mit dem PTRMS**

Verbindung	$\Delta c_{ges}$ PTRMS GC/FID 2 in %	$\Delta c_{ges}$ PTRMS GC/FID 1 in %
MBO	±24.5	±23.2
α-Pinen	±22.6	±24.0
β-Pinen	±23.5	±25.2
Limonen	±25.4	±25.7
Myrcen	+32.7 -22.7	+34.2 -24.2

Vergleicht man den Anstieg der korrelierten VOC-Konzentrationen in Abbildung 26 mit dem vorher bestimmten Erwartungswert (siehe Tabelle 14), stellt man eine gute Übereinstimmung der von GC 2 und dem PTRMS bestimmten VOC-Konzentration für die Substanzen MBO, α-Pinen, β-Pinen und Limonen fest. Die Abweichungen liegen weit unter dem maximalen kalibrierbedingten Fehler. Die von GC/FID 2 gemessene Myrcenkonzentration liegt deutlich unter der des PTRMS. Da für Myrcen nicht der zu erwartende kalibrierbedingte Unterschied in der Myrcenkonzentration über einen Vergleichsstandard bestimmt werden konnte, wird für diese Substanz ein Anstieg von eins in der Korrelation angenommen. Aufgrund einer maximal tolerierbaren Abweichung der vom PTRMS gemessenen VOC-Konzentration von +34.2%, liegt aber kein signifikanter Unterschied zum GC/FID 2 vor. Die Auftragung der vom PTRMS gemessenen VOC-Konzentrationen gegen die Daten von GC/FID 1 zeigt größere Abweichungen in der linearen Regression vom Erwartungswert. Gründe hierfür sind die in Abschnitt 5.1.1 diskutierten Einflussfaktoren, die zu geringeren gemessenen VOC-Konzentrationen bei GC/FID 1 führten. Trotzdem liegt nur für β-Pinen und Myrcen eine nicht über kalibrierbedingte Fehler erklärbare Abweichung vom PTRMS vor.

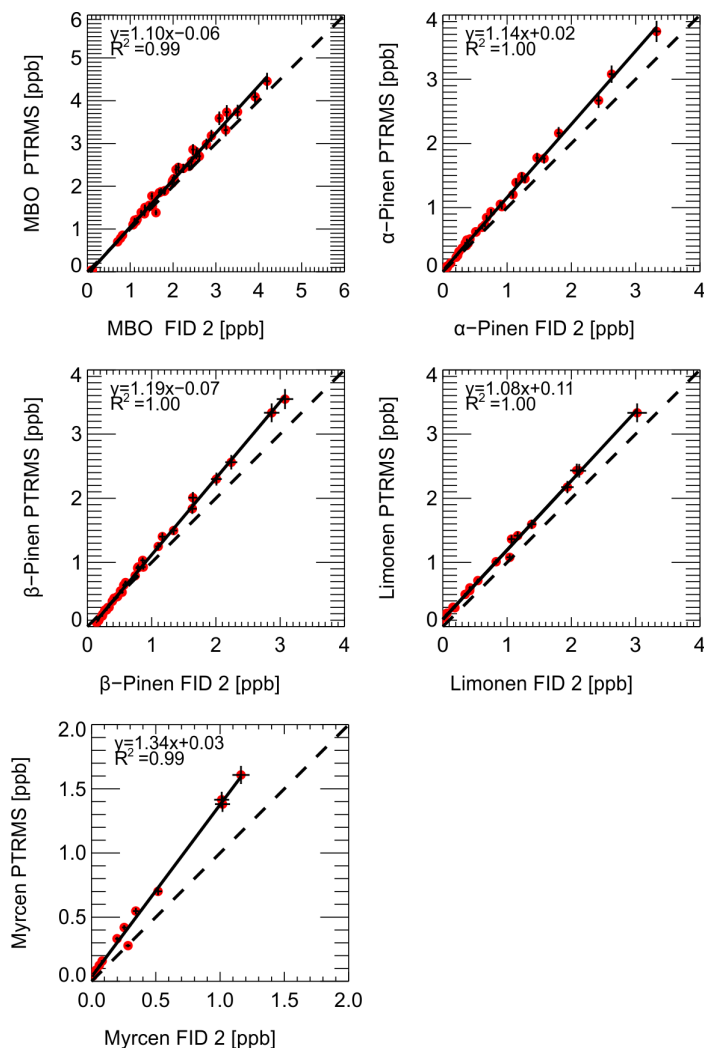
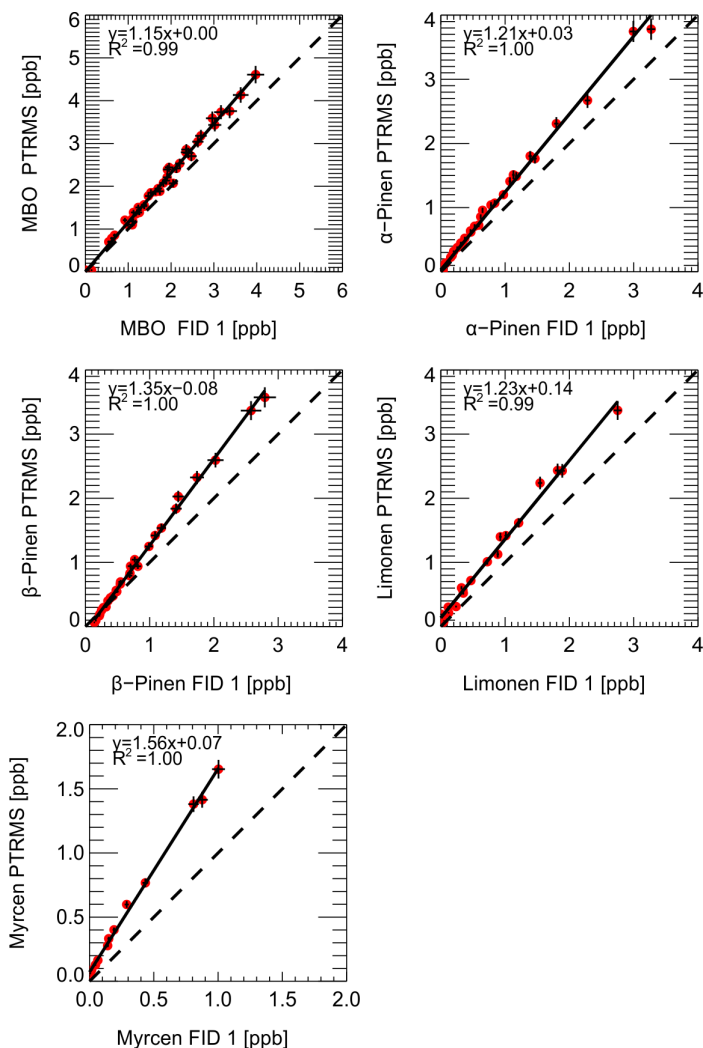


Abbildung 26: Korrelation zwischen den über GC/FID 2 und dem PTRMS bestimmten VOC-Konzentrationen. Alle Regressionsgeraden wurden über einen ungewichteten linearen Fit bestimmt. Die eingezeichneten Fehlerbalken zeigen die 1σ-Präzision der Datenpunkte.



**Abbildung 27:** Korrelation zwischen den über GC/FID 1 und dem PTRMS bestimmten VOC-Konzentrationen. Alle Regressionsgeraden wurden über einen ungewichteten linearen Fit bestimmt. Die eingezeichneten Fehlerbalken zeigen die  $1\sigma$ -Präzision der Datenpunkte.

### 5.1.3 Vergleich der bestimmten VOC-Injektionsmengen

Die in die Atmosphärensimulationskammer injizierte VOC-Menge stellt einen wichtigen Schlüsselparameter für die folgenden Simulationsrechnungen sowie die bestimmten Reaktionsausbeuten dar. Neben der direkten Messung mittels GC- und PTRMS kann die VOC-Startkonzentration auch rechnerisch über die vom EC/OC-Instrument gemessene CO<sub>2</sub>-Konzentration des für die Injektion verwendeten Kanisters bestimmt werden. Aufgrund der geringen Zeitauflösung der Gaschromatographen und der schnellen Oxidation der VOCs in der beleuchteten Kammer ist die GC-Technik nur eingeschränkt für die Bestimmung der VOC-Startkonzentration geeignet. In diesem Kapitel werden deshalb nur die über die Kanisterinjektion berechneten und die vom PTRMS gemessenen VOC-Startkonzentrationen miteinander verglichen. Für die beiden Gaschromatographen kann die VOC-Startkonzentration theoretisch aus dem Anstieg der Korrelation mit dem PTRMS abgeleitet werden.

Vergleicht man die in Tabelle 16 aufgeführten VOC-Startkonzentrationen miteinander, stellt man keine starken Abweichungen zwischen der aus der Kanisterinjektion berechneten und über PTRMS gemessenen VOC-Startkonzentration für die Versuche ohne Ozonzugabe fest. Die über das PTRMS bestimmte Startkonzentration weicht maximal 20% von der VOC-Konzentration ab, die aus der EC/OC-Analyse des für die Injektion verwendeten Kanisters berechnet wurde. Bei einer abgeschätzten Genauigkeit der Kanisterinjektion von  $\pm 10\%$  und einer Kalibrierunsicherheit des PTRMS von  $\pm 15\%$  liegt die maximale Abweichung im Rahmen des angenommenen Fehlers beider Methoden. Mit Ausnahme der Myrcenexperimente liegt die Abweichung der VOC-Startkonzentrationen unter  $\pm 10\%$ . Der Grund hierfür ist wahrscheinlich die hohe Reaktivität von Myrcen mit OH. Myrcen weist von allen untersuchten Verbindungen die größte Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion mit OH auf. Während der mehrminütigen Injektion in SAPHIR kann deshalb schon ein signifikanter Anteil des Myrcens oxidiert werden. Bei Versuchen mit vorher in die SAPHIR-Kammer injiziertem Ozon ist für  $\alpha$ -Pinen, Limonen und Myrcen eine höhere Abweichung der über das PTRMS und die Kanisterinjektion bestimmten VOC-Konzentrationen zu beobachten als bei Versuchen ohne Ozonzugabe. Für die erste Injektion liegt für Myrcen die vom PTRMS gemessene VOC-Konzentration ca. 60% unter dem Wert der über EC/OC berechneten VOC-Konzentration. Mit jeder weiteren Injektion wird der Unterschied zwischen beiden Methoden kleiner. Der gleiche Trend ist auch abgeschwächt für Limonen und  $\alpha$ -Pinen beobachtbar. Da nur Verbindungen, die schnell mit Ozon reagieren von diesem Phänomen betroffen sind, handelt es sich wahrscheinlich um einen durch Ozon verursachten Verlust der untersuchten VOCs im PTRMS. Aufgrund einer Aufenthaltszeit der Probenluft von nur wenigen Sekunden müsste es sich um heterogen katalysierte Abbaureaktionen handeln, da die bekannten Gasphasen-Ozonolysereaktionen keine hinreichend hohen Geschwindigkeitskonstanten aufweisen (siehe Tabelle 2). Einen weiteren Hinweis auf die Existenz von heterogen katalysierten Ozonolysereaktionen geben auch die Charakterisierungsversuche der Ozoninterferenz für die GC-Systeme (Kapitel 3.2.4).

Tabelle 16: Vergleich der über EC/OC und PTRMS bestimmten VOC-Startkonzentrationen

Datum	VOC	Ozonzugabe	1. Injektion		2. Injektion		3. Injektion		4. Injektion		5. Injektion	
			EC/OC in ppb	PTRMS in ppb	EC/OC in ppb	PTRMS in ppb	EC/OC in ppb	PTRMS in ppb	EC/OC in ppb	PTRMS in ppb	EC/OC in ppb	PTRMS in ppb
08.08.2012	Limonen	-	3.82	3.57								
10.08.2012	Limonen	-	3.48	3.49								
01.09.2012	Limonen	x	2.98	2.18	2.97	2.51	*	1.51				
09.08.2012	$\alpha$ -Pinen	-	4.16	4.22								
11.08.2012	$\alpha$ -Pinen	-	4.32	4.20								
30.08.2012	$\alpha$ -Pinen	x	2.51	2.19	1.69	1.64	1.70	1.66				
12.08.2012	$\beta$ -Pinen	-	4.34	4.01								
15.08.2012	$\beta$ -Pinen	-	4.30	3.92								
27.08.2012	$\beta$ -Pinen	x	2.79	2.38	0.94	0.87	0.95	0.88				
16.08.2012	Myrcen	-	3.08	2.69	2.07	1.66						
22.08.2012	Myrcen	-	2.67	2.54	1.79	1.45						
10.09.2012	Myrcen	x	1.23	0.48	1.23	0.61	1.54	0.87	2.49	1.62	*	0.63
18.08.2012	MBO	x	3.77	3.97	3.81	3.97	2.57	2.72				
23.08.2012	MBO	x	5.20	5.37	2.84	2.91	2.97	2.93				
08.09.2012	MBO	x	3.45	3.29	1.76	1.70	2.57	2.61				

Die Ozonolyse von bis zu 35% des im Gasstandard enthaltenen Limonens bei Versuchen ohne Ozontitration ist bei einer Aufenthaltszeit des Probengases von 10 Sekunden in der Probenleitung ebenfalls nur über heterogene Reaktionen an der Oberfläche des Adsorbens erklärbar. Das Abnehmen der Abweichungen zwischen der aus der Kanisterinjektion berechneten und über PTRMS gemessenen VOC-Startkonzentration über mehrere Injektionen kann über eine ähnlich aus der Gaschromatographie bekannte Sättigung der katalytisch aktiven Stellen erklärt werden.

Generell zeigt die durchgeführte Untersuchung, dass die beschriebene Injektionstechnik dazu geeignet ist, Terpenoide mit hoher Genauigkeit in SAPHIR zu überführen. Da die VOC-Konzentration im Kanister durch die Konversion des VOCs in CO<sub>2</sub> bestimmt wird, handelt es sich außerdem um eine absolute Methode zur Konzentrationsbestimmung. Die vom PTRMS und GC gemessenen Zeitverläufe der VOC-Konzentration werden durch die Anwendung der Kanisterinjektion sinnvoll ergänzt.

### **Zusammenfassung**

Der im Kapitel 5.1 beschriebene VOC-Messdatenvergleich ergab folgende Ergebnisse bezüglich der Qualität der VOC-Daten:

- die über beide GC/FID-Systeme gemessenen VOC-Konzentrationen sind für alle untersuchten Analyten linear korreliert und die systematischen Abweichungen der linearen Regression von der 1:1-Geraden betragen für alle untersuchten VOCs maximal 15%
- die Erhöhung der zur Ozontitration genutzten NO-Menge im Jahr 2013 führte dazu, dass für Myrcen keine systematischen Abweichungen der GC/FID-Systeme mehr festzustellen waren
- die über beide GC/FID-Systeme gemessenen VOC-Konzentrationen korrelieren ebenfalls linear mit den vom PTRMS bestimmten VOC-Konzentrationen
- systematische Abweichungen zwischen GC/FID1 bzw. GC/FID 2 und dem PTRMS können vornehmlich auf die Unsicherheit der Kalibrierung der Geräte zurückgeführt werden
- die über die Kanisterinjektion berechneten VOC-Startkonzentrationen stimmen sehr gut mit den vom PTRMS gemessenen Startkonzentrationen überein
- bei Versuchen mit vorheriger Ozonzugaben liegen die vom PTRMS gemessenen Myrcen- und Limonenkonzentrationen systematisch unter den über die Kanisterinjektionen berechneten VOC-Startkonzentrationen, die Gründe sind wahrscheinlich durch Ozon verursachte Analytverluste

Allgemein zeigt die sehr gute Übereinstimmung der drei unabhängigen Techniken zur Bestimmung der VOC-Konzentration die hohe Qualität, der während der Versuche ermittelten VOC-Daten.



## 5.2 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion der untersuchten Terpenoide mit OH

Die sprunghafte Änderung der OH-Reaktivität  $\Delta k(OH)$  sowie der gemessenen VOC-Konzentration bei einer VOC-Injektion  $\Delta c_{VOC}$  in SAPHIR kann zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten der OH-Reaktion des untersuchten VOCs genutzt werden (siehe Formel 5.4). Bei dieser Methode handelt es sich um eine direkte Methode zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten. Die Absolutgenauigkeit ist nur von der Genauigkeit des OH-Lebensdauerinstruments und des Verfahrens zur Bestimmung der VOC-Konzentration abhängig. In dieser Arbeit standen sowohl die EC/OC-Methode (Kapitel 4.1.2) als auch das PTRMS für die Bestimmung von  $\Delta c_{VOC}$  zur Verfügung. Aufgrund der nachgewiesenen Unterbestimmung der VOC-Konzentration über das PTRMS in Versuchen mit Ozonzugabe wurden die PTRMS-Daten an diesen Versuchstagen nicht verwendet. Die Ausnahme bilden die MBO-Experimente, da aufgrund der sehr langsamen Ozonolyse von MBO kein Einfluss auf die PTRMS-Daten zu erwarten ist.

$$k_{OH+VOC} = \frac{\Delta k_{OH}}{\Delta c_{VOC} \times M} \quad (5.4)$$

Tabelle 17 gibt einen Überblick über die mittleren Geschwindigkeitskonstanten aller untersuchten Terpenoide im Vergleich mit den Literaturwerten. Der für die Konstanten angegebene Fehler errechnet sich aus der Summe der Absolutgenauigkeit von  $\Delta k(OH)$  ( $\pm 10\%$ ) und  $\Delta c_{VOC}$  ( $\pm 10\%$  für EC/OC und  $\pm 15\%$  für PTRMS). Der in der Teilchendichte  $M$  enthaltene Fehler von Temperatur und Druck kann vernachlässigt werden.

Vergleicht man die bestimmten Geschwindigkeitskonstanten von Limonen mit OH mit den Literaturwerten, stellt man eine nahezu ideale Übereinstimmung der über EC/OC berechneten Geschwindigkeitskonstanten mit dem Literaturwert von Atkinson et al. (1986) fest. Auch alle weiteren Literaturwerte weichen um maximal 10% vom bestimmten Wert ab. Die aus den PTRMS-Daten bestimmte Geschwindigkeitskonstante liegt höher als der über die Kanisterinjektion berechnete Wert, stimmt aber innerhalb der Fehlergrenzen mit allen Literaturwerten überein. Soweit bekannt, handelt es sich bei den beiden in dieser Arbeit ermittelten Geschwindigkeitskonstanten um die erste direkte Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Limonen mit OH.

Die über die Kanisterinjektion errechnete Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von  $\alpha$ -Pinen mit OH ist nahezu gleich dem von der IUPAC 2007 empfohlenen Wert von  $5.32 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Die maximale Abweichung der in dieser Arbeit angegebenen Werte zur Literatur beträgt maximal  $\pm 15\%$ .

Eine ähnlich gute Übereinstimmung besteht auch für die für  $\beta$ -Pinen bestimmten Geschwindigkeitskonstanten. Der über die Kanisterinjektion berechnete Wert für die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion  $\beta$ -Pinen + OH ist gleich der von Davis et al. (2005) direkt bestimmten Geschwindigkeitskonstante.

Für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von Myrcen mit OH ist eine signifikante Abweichung der Geschwindigkeitskonstanten zum Literaturwert von Hites und Turner (2009) festzustellen. Analog den Literaturwerten von Grimsrud et al. (1975) und Atkinson et al. (1986) wurde eine deutlich niedrigere Geschwindigkeitskonstante bestimmt. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich die von Hites und Turner (2009) diskutierte Interferenz eines Produkt-Ions von Myrcen auf die Edukt-Massen im Online-Massenspektrometer, das zur Bestimmung der VOC-Konzentration genutzt wurde.

Sowohl die über die Kanisterinjektion als auch die PTRMS-Daten bestimmte Geschwindigkeitskonstante für MBO stimmt sehr gut mit der IUPAC-Empfehlung als auch den direkt bestimmten Geschwindigkeitskonstanten von Rudich et al. (1995) und Baasandorj und Stevens (2007) überein. Zu allen anderen Literaturwerten besteht bis auf die Veröffentlichung von Fantechi et al. (1998a) kein signifikanter Unterschied.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die mit den PTRMS-Daten berechneten Geschwindigkeitskonstanten immer leicht über den aus der Kanisterinjektion bestimmten Werten liegen. Mögliche Gründe sind Substanzverluste im PTRMS oder der Probenleitung, die zu geringeren Konzentrationssprüngen und damit höheren Geschwindigkeitskonstanten führen. Eine weitere Erklärung ist ein teilweiser Umsatz der Substanzen mit OH während der Zugabe und der Homogenisierung der VOCs in der Kammer. Die allgemein sehr gute Übereinstimmung der über die Kanisterinjektion errechneten Geschwindigkeitskonstanten mit den IUPAC-Empfehlungen und den direkt bestimmten Geschwindigkeitskonstanten aus der Literatur zeigt, dass der durchschnittliche Fehler dieser Bestimmungsmethode wahrscheinlich deutlich unter dem angegebenen maximalen Fehler von  $\pm 20\%$  liegt.

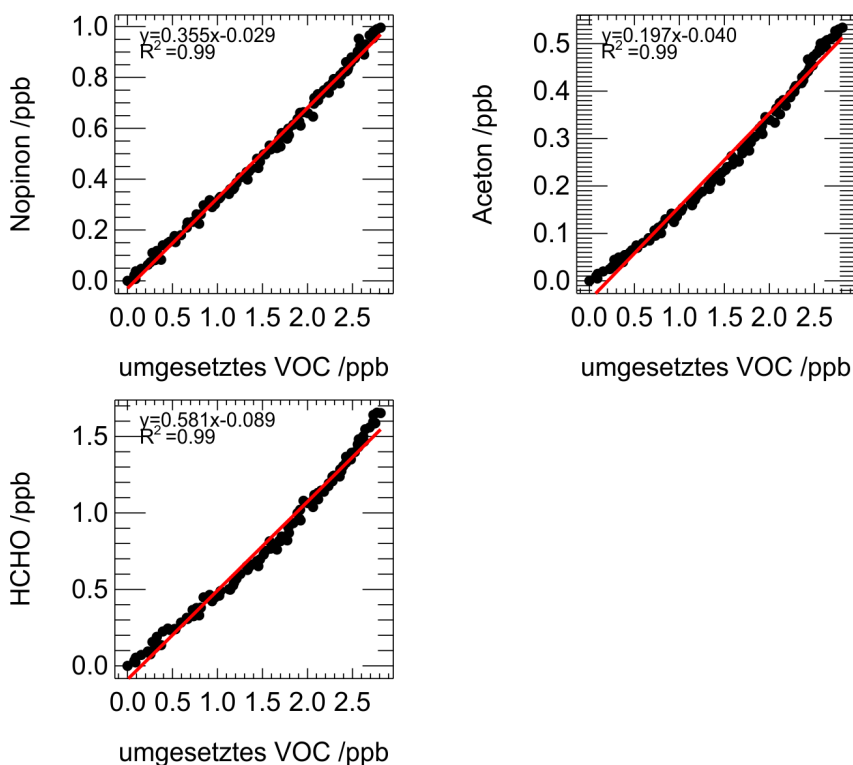
**Tabelle 17: Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion der Terpene mit OH in Luft (1 atm) bei 296±2 K. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden sowohl aus der über die Kanisterinjektion(\*) berechneten Änderung der VOC-Konzentration als auch über die vom PTRMS gemessene Konzentrationsänderung (\*\*) ermittelt. Für die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{Lit.}}$ , die unter Nutzung einer Referenzverbindung ermittelt wurden, sind diese Verbindungen angegeben.**

Verbindung	Mittelwert $k_{\text{berechn.}}$	$k_{\text{Lit.}}$ in Mol. cm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>	T <sub>Lit.</sub> in K
Limonen	(1.8±0.4) x 10 <sup>-10*</sup> (1.9±0.5) x 10 <sup>-10**</sup>	1.66 x 10 <sup>-10</sup> (MCM, 2012)	296
		(1.71±0.5) x 10 <sup>-10</sup> Referenz 2,3-Dimethyl-2-buten (Atkinson et al., 1986)	294±1
		(1.61±0.31) x 10 <sup>-10</sup> Referenz 1-Buten, 2-Methylpropen, trans-2-Buten (Gill und Hites, 2002)	298
		(1.59±0.24) x 10 <sup>-10</sup> Referenz 1-Buten, 2-Methylpropen (Gill und Hites, 2002)	298
α-Pinen	(5.3±1.10) x 10 <sup>-11*</sup> (5.8±1.5) x 10 <sup>-11**</sup>	(5.32±0.80) x 10 <sup>-11</sup> (IUPAC, 2012a)	296
		5.63 x 10 <sup>-11</sup> Referenz Isobuten (Winer et al., 1976)	305±2
		(5.50±0.32) x 10 <sup>-11</sup> Referenz 2,3-Dimethyl-2-buten (Atkinson et al., 1986)	294±1
		(6.01±0.82) x 10 <sup>-11</sup> (Kleindienst et al., 1982)	298
		(6.08±0.24) x 10 <sup>-11</sup> (Chuong et al., 2002)	300
		(5.05±1.23) x 10 <sup>-11</sup> Referenz 1-Buten, 2-Methylpropen, trans-2-Buten (Gill und Hites, 2002)	298
		(5.05±1.13) x 10 <sup>-11</sup> Referenz 1-Buten, 2-Methylpropen (Gill und Hites, 2002)	298
		(5.55±0.97) x 10 <sup>-11</sup> Referenz Isopren (Montenegro et al., 2012)	298
β-Pinen	(7.7±1.5) x 10 <sup>-11*</sup> (8.6±2.2) x 10 <sup>-11**</sup>	7.958 x 10 <sup>-11</sup> (MCM, 2012)	296
		(6.57±0.99) x 10 <sup>-11</sup> Referenz Isobuten (Winer et al., 1976)	305±2
		(8.02±0.52) x 10 <sup>-11</sup> Referenz 2,3-Dimethyl-2-buten (Atkinson et al., 1986)	294±1
		(7.05±1.60) x 10 <sup>-11</sup> Referenz 1-Buten, 2-Methylpropen, trans-2-Buten (Gill und Hites, 2002)	298
		(6.92±0.97) x 10 <sup>-11</sup> Referenz 1-Buten, 2-Methylpropen (Gill und Hites, 2002)	298
		(7.68±0.72) x 10 <sup>-11</sup> (Davis et al., 2007)	300
		(8.08±1.40) x 10 <sup>-11</sup> Referenz Isopren (Montenegro et al., 2012)	298
		(9.35±2.79) x 10 <sup>-11</sup> Referenz Isobuten (Dash und Rajakumar, 2013)	298
		(3.43 <sup>+1.44</sup> <sub>-1.01</sub> ) x 10 <sup>-10</sup> Referenz Isopren (Hites und Turner, 2009)	298
Myrcen	(1.9±0.4) x 10 <sup>-10*</sup> (2.3±0.6) x 10 <sup>-10**</sup>	(2.11±0.16) x 10 <sup>-10</sup> Referenz 2,3-Dimethyl-2-buten (Atkinson et al., 1986)	294
		2.3 x 10 <sup>-10</sup> Referenz 2,3-Dimethyl-2-buten (Grimsrud et al., 1975)	301

Verbindung	Mittelwert $k_{\text{berechn.}}$	$k_{\text{Lit.}}$ in Mol. cm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>	$T_{\text{Lit.}}$ in K
MBO	(6.2±1.3) x10 <sup>-11</sup> * (6.3±1.6) x10 <sup>-11</sup> **	(6.36±0.64) x10 <sup>-11</sup> (IUPAC, 2012c)	296
		(6.40±0.60) x10 <sup>-11</sup> (Rudich et al., 1995)	298
		(6.32±0.27) x10 <sup>-11</sup> (Baasandorj und Stevens, 2007)	300
		(3.81±0.80) x10 <sup>-11</sup>	298±2
		Referenz Isopren (Fantechi et al., 1998a)	298±2
		(4.27±1.80) x10 <sup>-11</sup>	298±2
		Referenz Propen (Fantechi et al., 1998a)	298±2
		(6.43±0.54) x10 <sup>-11</sup>	295±1
		Referenz Propen (Ferronato et al., 1998)	295±1
		(7.35±0.78) x10 <sup>-11</sup>	295±1
		Referenz Ethen (Ferronato et al., 1998)	295±1
		(5.64±0.13) x10 <sup>-11</sup>	296±2
		Referenz 1,3,5-Trimethylbenzol (Papagni et al., 2001)	296±2
		(6.45±0.28) x10 <sup>-11</sup>	298±2
		Referenz Di-n-butylether (Imamura et al., 2004)	298±2
		(6.47±0.32) x10 <sup>-11</sup>	298±2
		Referenz Propen (Imamura et al., 2004)	298±2
		(5.60±0.20) x10 <sup>-11</sup>	298±2
		Referenz Di-n-butylether (Carrasco et al., 2007)	298±2

### 5.3 Produktausbeuten der VOC-Oxidationsversuche

Wichtige Informationen zum mechanistischen Verständnis der Oxidation von Terpenoiden in der Atmosphäre liefern die Ausbeuten der bei der Oxidation des VOCs mit OH gebildeten Primärprodukten. Über die Korrelation der Produktkonzentrationen mit der Konzentration des umgesetzten VOCs konnten für die in 2012 durchgeführten Versuche die Produktausbeuten für Nopinon, Aceton und Formaldehyd bestimmt werden (siehe Beispiel Abbildung 28). Die Quantifizierung weiterer Terpenabbauprodukte war aufgrund der niedrigen Terpenkonzentrationen oder in Ermangelung von Referenzstandards zur Quantifizierung der Produkte nicht möglich. Die Konzentrationen der umgesetzten Ausgangsverbindung sowie die Nopinonkonzentration wurden für alle Ausbeuten aus den PTRMS-Daten bestimmt. Da Aceton vom PTRMS nicht interferenzfrei gemessen werden konnte, wurden für die Bestimmung der Acetonausbeute interpolierte Acetondaten von GC/FID 2 verwendet. Zur Bestimmung der Formaldehydausbeute wurde die vom Hantzsch-Instrument gemessene Formaldehydkonzentration genutzt.



**Abbildung 28:** Korrelation der gemäß Gleichung 5.5 korrigierten Konzentrationen von Nopinon, Aceton und Formaldehyd mit der Konzentration des umgesetzten  $\beta$ -Pinens für das Experiment vom 12.08.2012 (1atm, 299-304K, 43-50% RH, [ $\beta$ -Pinen] 4 ppb, [ $O_3$ ] 3-18 ppb, [NO] 250-420 ppt). Aus den bestimmten Anstiegen ergeben sich die Produktausbeuten für Nopinon, Aceton und Formaldehyd.

Grundsätzlich sind die Produktausbeuten bei nichtlinearen Abbaureaktionen von vielen physikalischen und chemischen Randbedingungen wie z. B. Druck, Temperatur, Wasser-, VOC-, Ozon- und NO-Konzentration abhängig. Alle Experimente in SAPHIR wurden unter Atmosphärendruck in einem Temperaturbereich von 290-310 K durchgeführt. Die relative Luftfeuchte betrug zum Zeitpunkt der VOC-Injektion typischerweise 50%. Da die Hauptquelle für OH in SAPHIR die Photolyse von HONO ist, ist es nicht möglich Oxidationsversuche in vollständiger Abwesenheit von NO durchzuführen. Über die Variation der Ozonkonzentration in SAPHIR konnte jedoch das VOC/NO-Verhältnis angepasst werden. Typische VOC- und NO-Konzentrationen bei Versuchen ohne zusätzlich injiziertes Ozon waren 3 ppb VOC und 400 ppt NO bzw. 3 ppb VOC und 100 ppt NO bei Versuchen mit vorheriger Ozonzugabe (50 ppb). Bedingt durch die Zugabe von Ozon wird ein Teil des injizierten VOCs auch über Ozonolyse abgebaut. Der Anteil der Ozonolysereaktion liegt je nach Geschwindigkeit der Reaktion bei 0-30 % des Gesamtumsatzes des VOCs.

Die Versuchsdauer von mehreren Stunden macht eine Korrektur der Konzentration des umgesetzten sowie des gebildeten VOCs um die stattfindende Verdünnung nötig. Dies erfolgt über den aus dem Ausspülen von CO<sub>2</sub> bestimmten Verdünnungsfaktor. Außerdem werden analog der Methode nach Galloway et al. (2011) die Ausbeuten um den Umsatz der gebildeten Produkte mit OH und durch Photolyse korrigiert. Da wie im Abschnitt 4.4 beschrieben Aceton und Formaldehyd schon in der Nullluftphase des VOC-Oxidationsexperiments gebildet oder von den Kammerwänden freigesetzt werden, müssen die Ausbeuten um diese Quellterme korrigiert werden. Die Konzentrationen aller gebildeten Produkte sowie die Konzentration der Ausgangsverbindung wurden iterativ korrigiert. Die Gleichung 5.5 zeigt beispielhaft die für die Formaldehydkonzentration angewandten Korrekturen.

$$c_{HCHO\ corr}[i] = c_{HCHO\ corr}[i-1] + \Delta c_{HCHO} + \Delta C_{RV} + \Delta C_{PV} + \Delta C_{DIL} - \Delta C_{PROD} - \Delta C_{SHCHO} \quad (5.5)$$

$$\Delta C_{RV} = c_{HCHO}[i-1] \times c_{OH}[i-1] \times \Delta t \times k_{HCHO+OH} \quad (5.6)$$

$$\Delta C_{PV} = c_{HCHO}[i-1] \times \Delta t \times J_{HCHO}[i-1] \quad (5.7)$$

$$\Delta C_{DIL} = c_{HCHO}[i-1] \times \Delta t \times k_{DIL}[i-1] \quad (5.8)$$

$$\Delta C_{PROD} = c_{CH_3CHO}[i-1] \times c_{OH}[i-1] \times \Delta t \times k_{CH_3CHO+OH}[i-1] \quad (5.9)$$

$$\Delta C_{SHCHO} = S_{HCHO} \times \Delta t \quad (5.10)$$

$\Delta C_{RV}$  : reaktiver Verlust

$\Delta C_{PV}$  : photolytischer Verlust

$\Delta C_{DIL}$  : Verdünnung

$\Delta C_{PROD}$  : chemische Produktion aus Acetaldehyd

$\Delta C_{SHCHO}$  : Kammerquelle

$c_{HCHO\ corr}[i]$	: korrigierte Formaldehydkonzentration zum Zeitpunkt $i$
$c_{HCHO}[i - 1]$	: gemessene Konzentration von Formaldehyd zum Zeitpunkt $i - 1$
$\Delta t$	: Zeitintervall zwischen Zeitpunkt $i - 1$ und Zeitpunkt $i$
$\Delta c_{HCHO}$	: beobachtete Änderung der Formaldehydkonzentration im Zeitintervall $\Delta t$
$c_{OH}[i - 1]$	: gemessene Konzentration von OH (LIF) zum Zeitpunkt $i - 1$
$c_{CH_3CHO}[i - 1]$	: gemessene Konzentration von Acetaldehyd (GC/FID 2) zum Zeitpunkt $i - 1$
$J_{HCHO}[i - 1]$	: aus gemessenen aktinischen Strahlungsspektren berechnete Photolysefrequenz von Formaldehyd zum Zeitpunkt $i - 1$
$k_{CH_3CHO+OH}$	: Geschwindigkeitskonstante Acetaldehyd + OH (MCM, 2012)
$k_{HCHO+OH}$	: Geschwindigkeitskonstante Formaldehyd + OH (MCM, 2012)
$S_{HCHO}$	: Quellstärke Formaldehyd (Kapitel 4.1.3)

Formaldehyd kann in den VOC-Oxidationsexperimenten direkt durch die Oxidation der untersuchten Verbindung oder durch die Oxidation eines im Versuch gebildeten Abbauprodukts entstehen. Damit stellt Formaldehyd sowohl ein Primär- als auch ein Sekundärprodukt im Abbaumechanismus dar (siehe MCM 3.2). Um den Anteil der Sekundärproduktion an der bestimmten Ausbeute zu minimieren und die Vergleichbarkeit der Versuche zu erleichtern, wurde die Formaldehydkonzentration mit der Konzentration des umgesetzten VOCs nur bis zu dem Zeitpunkt korreliert, zu dem 70% des injizierten VOCs umgesetzt waren. Der Umsatz von OH wird zu diesem Zeitpunkt noch weitestgehend vom injiziertem VOC bestimmt. Trotzdem steigt die Formaldehydausbeute in Versuchen mit VOC-Mehrfachinjektion bei jeder weiteren Injektion an. Formaldehyd bildende Abbaureaktionen von Primär- und Sekundärprodukten konnten somit nicht vollständig mit der erneuten Injektion der Ausgangsverbindung unterdrückt werden. Deshalb kann die Formaldehydausbeute nur für die erste VOC-Injektion in einem Experiment angegeben werden. Die Kammerquelle von Formaldehyd in SAPHIR wurde über zwei Terme parametrisiert. Der erste ist die Bildung von Formaldehyd aus der Reaktion von Acetaldehyd mit OH. Dabei wird vereinfacht angenommen, dass die Reaktion von Acetaldehyd mit OH allein zur Bildung von Formaldehyd führt. Das eigentlich zeitgleich aus Acetaldehyd entstehende PAN zerfällt thermisch wieder zu einem Vorläufer von Formaldehyd. Damit stellt PAN einen Zwischenspeicher bei der Bildung von Formaldehyd aus Acetaldehyd dar und die PAN-Bildung kann somit als Reaktionsweg vernachlässigt werden, falls es keine anderen PAN-Senken und Quellen gibt. Die für die Berechnung der Formaldehydbildung aus Acetaldehyd benötigte Acetaldehydkonzentration wurde mittels GC/FID gemessen und auf die Zeitauflösung der OH-Daten des LIF-Instruments interpoliert. Der zweite benötigte Quellterm für die Parametrisierung der Kammerquelle ist die in Kapitel 4.1.3 definierte Formaldehydquelle  $S_{HCHO}$ .

Alle für die Korrektur der VOC-Konzentrationen nach Gleichung 5.5 genutzten Korrekturterme sind verbindungsspezifisch in Tabelle 18 angegeben. Bedingt durch die 5 angewendeten Korrekturen weist die Formaldehydausbeute die höchste Unsicherheit auf.

**Tabelle 18: Zusammenfassung aller für die Korrektur der VOC-Konzentrationen verwendeten Verlust- und Quellterme**

Verbindung	Korrekturterme	
	Verluste	Quellen
HCHO	HCHO + OH HCHO + hv Verdünnung	CH <sub>3</sub> CHO + OH → HCHO Wand → HCHO
Aceton	Aceton + OH Verdünnung	Wand → Aceton
Nopinon	Nopinon + OH Verdünnung	-
Ausgangs-VOC	Verdünnung	-

Die Ergebnisse der Ausbeutenbestimmung sind in Tabelle 19 zusammengefasst (siehe auch Anhang C). Dazu wird die mittlere relative Ausbeute von Nopinon, Aceton und Formaldehyd für die Versuche ohne Ozonzugabe(\*) und für die Versuche mit vorheriger Zugabe von 50 ppb Ozon (\*\*) getrennt angegeben. Für einen Teil der untersuchten Terpenoide ist eine Abhängigkeit der Produktausbeuten vom während der Experimente herrschendem VOC/NO-Verhältnis bekannt. Um einen Vergleich mit den Literaturwerten zu erleichtern, werden die VOC- und NO-Konzentrationen für alle zitierten Quellen angegeben. Die für die Ausbeuten angegebenen Fehler errechnen sich aus der Summe der Messungenauigkeiten der miteinander korrelierten Konzentrationen, dem Fehler der Korrektur der Ausbeuten gegenüber dem Abbau des gebildeten Produkts durch Photolyse und der Reaktion mit OH sowie dem Fehler der angenommenen Kammerquellen. Die Variation der gemessenen OH-Konzentration um  $\pm 10\%$  ergab eine maximale Änderung der bestimmten Nopinonausbeute von  $\pm 7\%$  sowie eine Änderung der berechneten Formaldehydausbeute von  $\pm 3\%$ . Die Korrektur der Ausbeuten bezüglich des Abbaus des gebildeten Produkts mit OH hat auf die Acetonausbeute keinen Einfluss, da Aceton sehr langsam mit OH reagiert. Analog zum Fehler der OH-Korrektur wurde über die Variation der gemessenen Photolysefrequenzen um  $\pm 10\%$  der maximale Fehler der Korrektur der Formaldehydausbeuten gegenüber Photolysereaktionen abgeschätzt. Dieser beträgt maximal  $\pm 2\%$  der berechneten Ausbeute. Die Unsicherheit der Quellterme für Aceton und Formaldehyd wird mit  $4.65 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  bzw.  $9.30 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  angenommen. Bei einer durchschnittlichen VOC-Injektion von 2.8 ppb ergibt sich daraus eine Aceton- und Formaldehydausbeute von 2 % bzw. 5 %.

Soweit bekannt, wurden für die fünf untersuchten Terpenoide die Produktausbeuten noch nie vorher bei einem so niedrigen VOC-Konzentrationsniveau bestimmt. Da die Ausbeuten in der Literatur zum Teil unter verschiedenen Bedingungen, zum Beispiel Lichtquelle, OH-Quelle sowie relative Luftfeuchte, gemessen worden, ist es sehr schwierig zu unterscheiden, ob ein



Messfehler oder die Messbedingungen der Grund für Unterschiede zwischen den gemessenen Ausbeuten sind.

Unter Einbeziehung aller genannten Fehler ergibt sich für die Acetonausbeute von  $\alpha$ -Pinen eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten von Gu, Aschmann, Wisthaler und Librando. Auch die Formaldehydausbeuten stimmen mit den Literaturwerten überein und geben die beobachtete Abhängigkeit der Formaldehydausbeute vom VOC/NO-Verhältnis richtig wieder.

Für  $\beta$ -Pinen stimmt die ermittelte Nopinonausbeute mit allen Literaturwerten überein mit Ausnahme dem von Hatakeyama et al., der als einzige Quelle eine Ausbeute von 0.79 angibt. Die Acetonausbeute von  $\beta$ -Pinen für Versuche ohne Ozonzugabe stimmt mit dem Wert von Librando und Tringali überein, liegt aber deutlich über der durch Noziere und Orlando bestimmten Acetonausbeute. Die für den  $\beta$ -Pinen-Versuch mit Ozonzugabe bestimmte Acetonausbeute liegt über allen bekannten Literaturwerten. Die Formaldehydausbeuten von  $\beta$ -Pinen stimmen innerhalb ihrer Fehler mit den Literaturwerten für Stickoxid arme und Stickoxid reiche Bedingungen überein. In Analogie zum  $\alpha$ -Pinen wird bei sehr geringen NO-Konzentrationen eine geringere Formaldehydausbeute beobachtet.

In Übereinstimmung mit der Literatur konnte für Limonen Aceton nicht als Reaktionsprodukt nachgewiesen werden. Die Formaldehydausbeute beim Abbau von Limonen unterscheidet sich nicht signifikant von den Literaturwerten von Spittler und Lee. Auch die Produktausbeuten von Myrcen und MBO zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten.

Die Acetonausbeute von Myrcen ist nahezu identisch mit den von Reissell und Orlando ermittelten Werten. Für die Formaldehydausbeute von Myrcen liegen die Literaturwerte weit auseinander. Der in dieser Arbeit bestimmte Wert stimmt jedoch mit der durch Orlando ermittelten Ausbeute unter Berücksichtigung der Fehler überein.

Übereinstimmend mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinen wird auch für MBO bei Literaturwerten eine Abhängigkeit der Formaldehydausbeute von der NO-Konzentration im Versuch beobachtet. Die in dieser Arbeit bestimmte Ausbeute liegt genau zwischen den Werten, die unter Stickoxid reichen Bedingungen und unter Abwesenheit von NO bestimmt wurden.

Allgemein konnten in den durchgeführten Experimenten die Ausbeuten von Nopinon, Aceton und Formaldehyd unter realistischen Konzentrationsbedingungen für das Ausgangs-VOC, OH, Ozon und NO bestimmt werden. Die ermittelten Ausbeuten sind damit repräsentativ für atmosphärische Bedingungen in biogen geprägten Gebieten. Der Vergleich mit unter höheren VOC-Konzentrationen bestimmten Ausbeuten aus der Literatur ergab bis auf wenige Ausnahmen nur geringe Abweichungen im Rahmen der angenommenen Fehler.

**Tabelle 19: Produktausbeuten der VOC-Oxidationsexperimente 2012 ohne \*(3 ppb VOC, 400 ppt NO) und mit \*\*(3ppb VOC, 100 ppt NO) vorheriger Ozonzugabe (50 ppb)**

α-Pinen				
Substanz	Mittelwert rel. Ausbeute	rel. Ausbeute Literatur	C <sub>VOC</sub> in ppm	C <sub>NO</sub> in ppm
Aceton	0.14*±0.05 0.16**±0.05	0.15±0.10 <sup>1</sup>	-	-
		0.110±0.027 <sup>2</sup>	0.88-0.92	9.6
		0.064±0.02 <sup>3</sup>	0.2-1.3	0
		0.05±0.02 <sup>4</sup>	1.8-12	0.8-8
		0.11±0.02 <sup>5</sup>	1-3	1-2
		0.12 <sup>6</sup>	4.1-13.2	0
		<0.10 <sup>7</sup>	0.02-0.05	0
Formaldehyd	0.22*±0.12 0.06**±0.07	0.081±0.012 <sup>3</sup>	0.2-1.3	0
		0.197±0.05 <sup>4</sup>	1.8-12	0.8-8
		0.09 <sup>6</sup>	4.1-13.2	0
β-Pinen				
Substanz	MW rel. Ausbeute	rel. Ausbeute Literatur	C <sub>VOC</sub> in ppm	C <sub>NO</sub> in ppm
Nopinon	0.35*±0.13 0.33**±0.12	0.30±0.045 <sup>8</sup>	0.96	9.6
		0.79±0.08 <sup>9</sup>	0.7	1.8
		0.27±0.04 <sup>10</sup>	1	9.6
		0.25±0.03 <sup>5</sup>	1-3	1-2
		0.24 <sup>6</sup>	4.1-13.2	0
Aceton	0.19*±0.06 0.27**±0.07	0.13±0.02 <sup>5</sup>	1-3	1-2
		0.02±0.002 <sup>4</sup>	1.8-12	0.8-8
		0.085±0.018 <sup>3</sup>	0.88-0.92	9.6
		0.14 <sup>6</sup>	4.1-13.2	0
Formaldehyd	0.46*±0.19 0.18**±0.10	0.54±0.05 <sup>9</sup>	0.7	1.8
		0.45±0.08 <sup>4</sup>	1.8-12	0.8-8
		0.25 <sup>6</sup>	4.1-13.2	0
Limonen				
Substanz	MW rel. Ausbeute	rel. Ausbeute Literatur	C <sub>VOC</sub> in ppm	C <sub>NO</sub> in ppm
Aceton	<0.01* <0.01**	<0.03 <sup>11</sup>	0.64-0.92	9.6
		- <sup>12</sup>	3.2	1.4-5.2
Formaldehyd	0.39*±0.17 0.31**±0.14	0.275±0.056 <sup>12</sup>	3.2	1.4-5.2
		0.43 <sup>13</sup>	0.11	0.10-0.12

Myrcen				
Substanz	MW rel. Ausbeute	rel. Ausbeute Literatur	C <sub>VOC</sub> in ppm	C <sub>NO</sub> in ppm
Aceton	0.36*±0.09	0.360 <sup>11</sup>	0.64-0.92	9.6
		0.360±0.005 <sup>4</sup>	1.8-12	0.8-8
		0.45±0.06 <sup>14</sup>	0.64-0.92	9.6
		0.22 <sup>13</sup>	0.11	0.10-0.12
Formaldehyd	0.46*±0.19	0.30±0.06 <sup>4</sup>	1.8-12	0.8-8
		0.74 <sup>13</sup>	0.11	0.10-0.12
MBO				
Substanz	MW rel. Ausbeute	rel. Ausbeute Literatur	C <sub>VOC</sub> in ppm	C <sub>NO</sub> in ppm
Aceton	0.50±0.12**	0.141±0.002 <sup>15</sup>	8-11	0.01-0.1
		0.52±0.05 <sup>16</sup>	42.1-52.6	21.1-59.2
		0.58±0.04 <sup>17</sup>	15.6-18.8	4.8-9.6
		0.67±0.05 <sup>18</sup>	0.2	0.02-0.05
		0.76±0.14 <sup>18</sup>	1	0
Formaldehyd	0.23±0.12**	0.093±0.033 <sup>15</sup>	8-11	0.01-0.1
		0.35±0.04 <sup>16</sup>	42.1-52.6	21.1-59.2
		0.29±0.03 <sup>17</sup>	15.6-18.8	4.8-9.6
		0.33±0.08 <sup>18</sup>	0.2	0.02-0.05
		0.12±0.05 <sup>18</sup>	1	0

<sup>1</sup> Gu et al. (1984), <sup>2</sup> Aschmann et al. (1998), <sup>3</sup> Nozière et al. (1999), <sup>4</sup> Orlando et al. (2000), <sup>5</sup> Wisthaler et al. (2001), <sup>6</sup> Librando und Tringali (2005), <sup>7</sup> Eddingsaas et al. (2012), <sup>8</sup> Arey et al. (1990), <sup>9</sup> Hatakeyama et al. (1991), <sup>10</sup> Hakola et al. (1994), <sup>11</sup> Reissell et al. (1999), <sup>12</sup> Spittler (2001), <sup>13</sup> Lee et al. (2006), <sup>14</sup> Reissell et al. (2002), <sup>15</sup> Fantechi et al. (1998b), <sup>16</sup> Ferronato et al. (1998), <sup>17</sup> Alvarado et al. (1999), <sup>18</sup> Carrasco et al. (2007)

## 6. MCM-Simulationsrechnungen der VOC-Oxidationsexperimente

### 6.1 Simulation von Kammerexperimenten

Die VOC-Oxidationsexperimente wurden unter Zuhilfenahme eines eindimensionalen photochemischen Boxmodells interpretiert. Als Modell wurde dazu der Master Chemical Mechanism in der Version 3.2 genutzt (MCM, 2012). Neben dem substanzspezifischen Abbaumechanismus des untersuchten VOCs beinhaltete das Modell anorganische Gasphasenreaktionen sowie Reaktionsmechanismen für die oxigenierten VOCs Formaldehyd, Acetaldehyd und Aceton. Die Differentialgleichungen des Modells wurden numerisch unter Nutzung des Löfers FACSIMILE (AEA Technologies) gelöst. Als Modellinterface diente dabei das Programm EASY (Brauers und Rohrer, 1999).

Alle physikalischen Randbedingungen wie Temperatur, Druck, Verdünnung, Photolysefrequenzen sowie die relative Luftfeuchte (RH) wurden dem Modell über Messdaten vorgegeben. Die Photolysefrequenzen von  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HONO}$ ,  $\text{HCHO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{O}_3$  in SAPHIR konnten über eine Umrechnung von außerhalb der SAPHIR-Kammer gewonnenen Daten nach der Methode von Bohn und Zilken (2005) bestimmt werden. Da nicht alle Photolysefrequenzen  $J$  direkt aus gemessenen aktinischen Strahlungsspektren berechnet wurden, werden vom MCM-Modell für alle übrigen Substanzen die Photolysefrequenzen mit Hilfe von Parametrisierungen für wolkenfreien Bedingungen abgeschätzt. Um den Bewölkungsgrad während der Versuche zu berücksichtigen, wurden diese Photolysefrequenzen mit dem Quotienten der gemessenen Photolysefrequenz von  $\text{NO}_2$  ( $J_{\text{NO}_2}$ ) und das für wolkenfreie Bedingungen berechnete  $J_{\text{NO}_2}$  skaliert.

Weil es sich bei dem in SAPHIR gemessenen Acetaldehyd um eine Kontamination und nicht um ein Abbauprodukt der untersuchten Terpenoide handelt, wurde die über GC/FID gemessene Acetaldehydkonzentration dem Modell als fester Parameter ausgeprägt. Die Kammerquellen für Formaldehyd, Aceton und salpetrige Säure (Rohrer et al., 2005) wurden nach den Gleichungen in Abschnitt 4.1.3 parametrisiert und in das Modell integriert.

Da während der Nullluftphase die Konzentration aller gemessenen OH-Reaktanten nicht ausreicht um die gemessene inverse OH-Lebensdauer zu erklären, wurde im Modell der hypothetische OH-Reaktant Y eingeführt. Y reagiert mit OH unter Bildung von  $\text{HO}_2$  (Rohrer et al., 2005). Die konstante Konzentration von Y wird so festgelegt, dass während der Nullluftphase des jeweiligen Experiments die modellierte inverse OH-Lebensdauer mit der gemessenen übereinstimmt.



$$k_{\text{R } 6.1} = 2.43 \times 10^{13} \text{ Mol. cm}^{-3} \text{ s}^{-1} \quad (6.1)$$

Aus vorherigen Experimenten wurde ein ungeklärter Ozonverlust ermittelt, der in der unbeleuchteten SAPHIR-Kammer zu einer Begrenzung der Ozonlebensdauer auf 30 Stunden führt. Dieser Verlust wurde in den Simulationen berücksichtigt.

Da aufgrund des in Abschnitt 4.2 beschriebenen Messprinzips nur alle RO<sub>2</sub>-Radikale, die über zwei Reaktionsschritte zu HO<sub>2</sub> konvertiert werden können, im LIF-Instrument mit einer hohen Sensitivität detektierbar sind, ist ein direkter Vergleich der gemessenen RO<sub>2</sub>-Konzentration mit der Summe der modellierten RO<sub>2</sub> im MCM nicht möglich. Um einen Vergleich der LIF-Daten mit dem Modell zu ermöglichen, werden deshalb nur im Modell enthaltenen RO<sub>2</sub>-Radikale, die die oben genannte Bedingung erfüllen, mit den LIF-Daten verglichen. Alle in folgenden Diskussionen gezeigten modellierten RO<sub>2</sub>-Konzentrationsverläufe zeigen die modellierte Konzentration der theoretisch mittels LIF detektierbaren RO<sub>2</sub>-Radikale. Für die Terpene liegt der Anteil der detektierbaren RO<sub>2</sub>-Spezies im MCM 3.2 deutlich unter 50%.

Die teilweise Konvertierung von RO<sub>2</sub>-Radikalen im HO<sub>2</sub>-Kanal des LIF-Instruments zu HO<sub>2</sub> und weiter zu OH macht die Einführung der Modellgrößen HO<sub>2</sub><sup>\*</sup> und RO<sub>2</sub><sup>\*</sup> nötig. Es wird dazu angenommen, dass alle RO<sub>2</sub>-Isomeren RO<sub>2*i*</sub> des Ausgangs-VOCs, die über die Reaktion mit NO HO<sub>2</sub> bilden können, zu einem festgelegten Anteil α<sub>*i*</sub> vom HO<sub>2</sub>-Kanal des LIF detektiert werden. Für die durch Reaktion von OH mit den Terpenoiden bzw. Methan gebildeten RO<sub>2</sub>-Radikale beträgt die effektive Querempfindlichkeit α<sub>*i*</sub> durchschnittlich 0.25 bzw. 0.15. Die RO<sub>2</sub>-Querempfindlichkeit α<sub>*i*</sub> für die durch Reaktion von OH mit den Terpenoidprodukten gebildeten RO<sub>2</sub>-Spezies konnte in Ermangelung von Standards nicht ermittelt werden und wird deshalb mit 0 angenommen. Die Oxidationsversuche wurden jedoch so durchgeführt, dass während der VOC-Phase der Versuche die Reaktion Terpenoid + OH die bestimmende RO<sub>2</sub>-Quelle darstellt. Um die gemessenen HO<sub>2</sub>-Daten ohne vorherige Korrektur mit dem modellierten HO<sub>2</sub> vergleichen zu können, wurde HO<sub>2</sub><sup>\*</sup> für das Modell wie folgt berechnet:

$$HO_2^* = HO_2 + \sum \alpha_i \times RO_{2i} \quad (6.2)$$

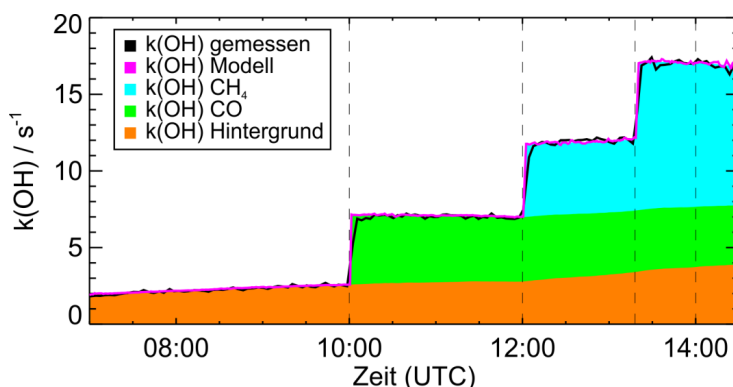
$$RO_2^* = RO_2 - \sum \alpha_i \times RO_{2i} \quad (6.3)$$

Da die RO<sub>2</sub>-Konzentration im LIF durch Subtraktion des OH-Signals des HO<sub>2</sub>-Kanals vom OH-Signal des RO<sub>2</sub>-Kanals berechnet wird, kommt es mit einer Überbestimmung der HO<sub>2</sub>-Konzentration gleichzeitig zu einer Unterbestimmung der RO<sub>2</sub>-Konzentration. In den folgenden Grafiken wird deshalb die gemessene RO<sub>2</sub>-Konzentration mit dem in Gleichung 6.3 definierten RO<sub>2</sub><sup>\*</sup> des Modells verglichen.

## 6.2 Referenzexperimente

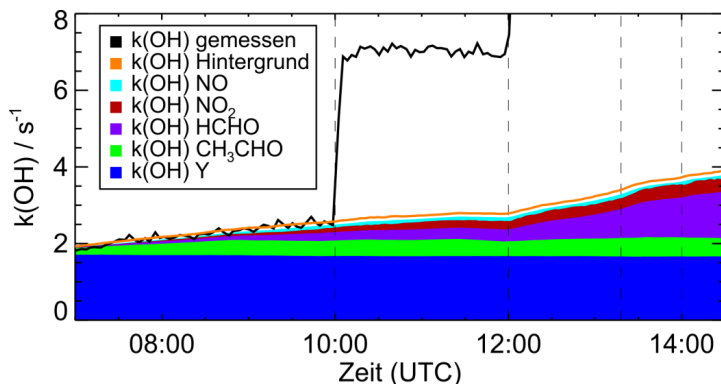
Um das Verständnis für die in der SAPHIR-Kammer ablaufenden Reaktionen zu überprüfen, wurde der photochemische Abbau sehr gut charakterisierter Substanzen in Referenzexperimenten untersucht und die Messungen mit dem für die Kammerexperimente angepassten MCM-Basismodell S0 verglichen. Als Referenzsubstanzen dienten dabei Methan und Kohlenmonoxid. Im in Abbildung 31 dargestellten Versuch wurden 800 ppb CO und zweimal 40 ppm Methan in die beleuchtete Kammer injiziert.

Die drei erkennbaren Stufen im  $k(\text{OH})$  stimmen gut mit der gemessenen CO-Konzentration bzw. der berechneten Methankonzentration überein. Unter Annahme einer aus der Nullluftphase des Experiments bestimmten Hintergrundreaktivität wird der zeitliche Verlauf des gemessenen  $k(\text{OH})$  sehr gut vom Modell beschrieben. Die Beiträge von CO, Methan und der Hintergrundreaktivität am modellierten  $k(\text{OH})$  sind in Abbildung 29 dargestellt. Die modellierte Hintergrundreaktivität fasst die Beiträge der Reaktionen  $\text{Y} + \text{OH}$ , Aceton + OH, Formaldehyd + OH, Acetaldehyd + OH,  $\text{NO} + \text{OH}$ ,  $\text{NO}_2 + \text{OH}$ ,  $\text{O}_3 + \text{OH}$ ,  $\text{HONO} + \text{OH}$  und  $\text{HO}_2 + \text{OH}$  am modellierten  $k(\text{OH})$  in einem Modellparameter zusammen.



**Abbildung 29: Zusammensetzung der Beiträge zur modellierten OH-Reaktivität für das unmodifizierte MCM-Modell S0 des Referenzexperiments**

Wie aus Abbildung 30 ersichtlich ist die Hintergrundreaktivität dominiert von den Reaktionen von Y, Acetaldehyd, Formaldehyd und  $\text{NO}_2$  mit OH. Der Beitrag der Reaktion  $\text{Y} + \text{OH}$  zur Hintergrundreaktivität ist in der Nullluftphase des Experiments konstant und wird auch im weiteren Versuchsverlauf als zeitlich konstant angenommen. Der Anstieg der modellierten Hintergrundreaktivität des Referenzexperiments ist bedingt durch die Zunahme der modellierten Formaldehyd- und  $\text{NO}_2$ -Konzentration im Versuchsverlauf. Ab dem Zeitpunkt der ersten Methaninjektion wird Formaldehyd zusätzlich zur Kammerquelle und dem Abbau von Acetaldehyd auch über den Abbau von Methan gebildet. Erkennbar ist dies in einer Zunahme des  $k(\text{OH})$ -Beitrags zur Hintergrundreaktivität.

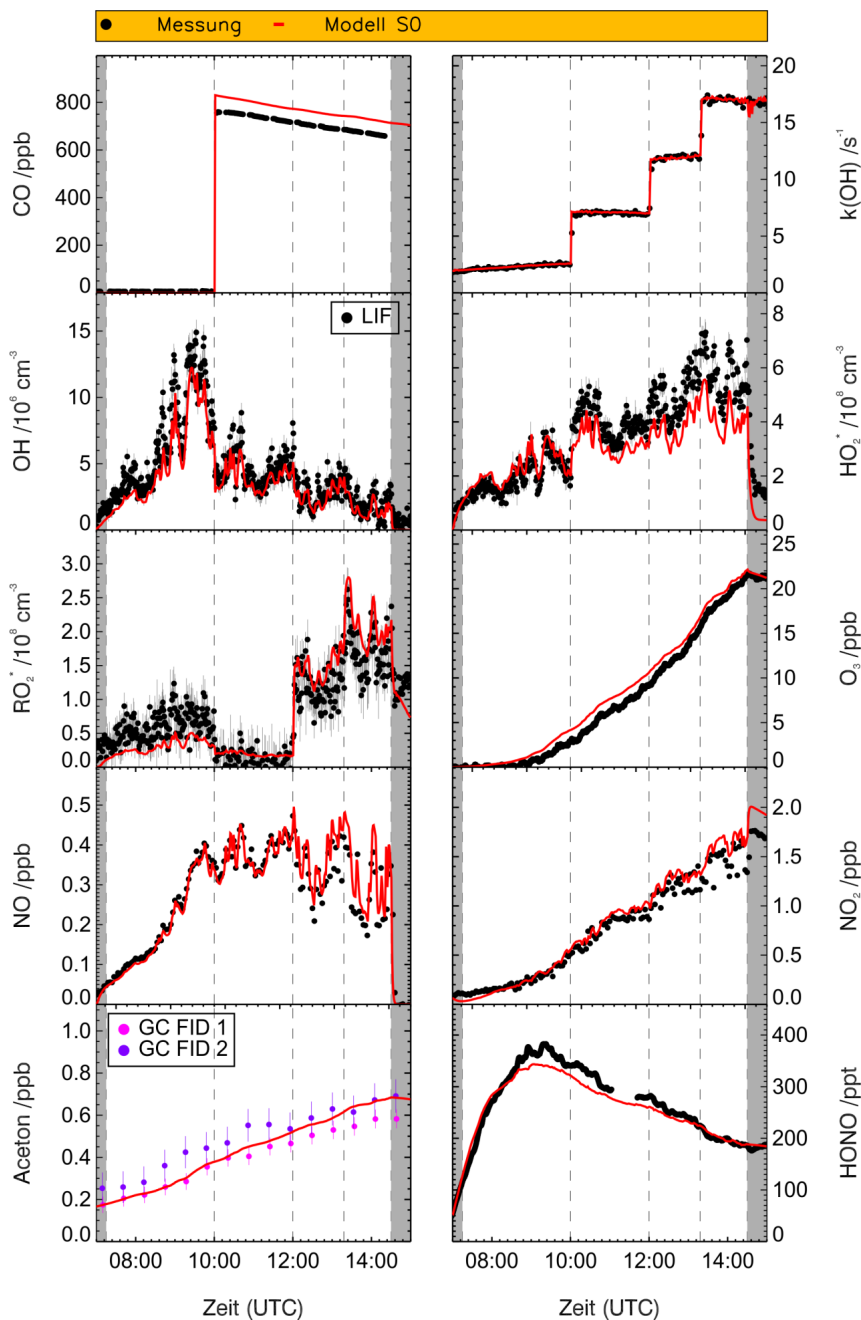


**Abbildung 30: Zusammensetzung der Beiträge zur modellierten Hintergrundreaktivität für das unmodifizierte MCM-Modell S0 des Referenzexperiments**

Die von Rohrer et al. (2005) parametrisierte HONO-Quelle gibt den Verlauf der gemessenen HONO-Konzentration richtig wieder. Der aus der Photolyse von HONO resultierende Anstieg von NO und NO<sub>2</sub> wird ebenfalls richtig vom Modell beschrieben. An den übereinstimmenden Schwankungen der NO<sub>2</sub>-Konzentration in Modell und Messung ist die Implementierung der gemessenen Photolysefrequenzen in das Modell erkennbar. Die zur Beschreibung der Hintergrundreaktivität genutzte Quelle für die Substanz Y führt zusammen mit den Quellen von Formaldehyd, Aceton, Acetaldehyd sowie der genutzten HONO-Quelle zu einer guten Beschreibung der OH- und HO<sub>2</sub>-Konzentration während der Nullluftphase.

Die gemessene RO<sub>2</sub>-Konzentration wird in der Nullluftphase vom Modell unterschätzt. Vor der Zugabe von CO und Methan wird die Radikalchemie in SAPHIR teilweise vom Abbau unbekannter Substanzen bestimmt. Das Modell ist deshalb nicht in der Lage die gemessene RO<sub>2</sub>-Konzentration richtig wiederzugeben. In der VOC-Phase kann der Einfluss unbekannter Kontaminationen in SAPHIR vernachlässigt werden, weil die Konzentrationen von OH, HO<sub>2</sub> und RO<sub>2</sub> vom Abbau der injizierten VOCs bestimmt werden.

Mit Zugabe von CO kommt es zu einem Abfall der OH-Konzentration und einem zeitgleichen Anstieg der gemessenen HO<sub>2</sub>-Konzentration. RO<sub>2</sub> produzierende Reaktionen werden durch die CO-Zugabe nahezu vollständig unterdrückt, weil die in dieser Versuchsphase dominierende Reaktion von CO mit OH nur zur Bildung von HO<sub>2</sub>-Radikalen führt. Mit der stufenweisen Zugabe von Methan ist CO nicht mehr der Hauptreaktant von OH und es kommt zu einem sprunghaften Anstieg der RO<sub>2</sub>-Konzentration durch die aus dem Methanabbau gebildeten Methylperoxyradikale. Alle beschriebenen Prozesse werden vom MCM-Modell qualitativ und quantitativ richtig wiedergegeben.



**Abbildung 31: Referenzexperiment vom 25.08.2012 zum Abbau von CO und Methan, modelliert mit dem unmodifizierten MCM-Modell S0**



Die modellierte Acetonquelle gibt den über GC/FID gemessenen Anstieg der Acetonkonzentration während des Versuchs richtig wieder. Auch die modellierte Ozonkonzentration stimmt gut mit den gemessenen Werten überein und zeigt die Richtigkeit des für den Versuch angenommenen Ozonverlustes.

Da während der Terpenkampagne beide Referenzexperimente mit dem beschriebenen modifizierten MCM-Modell im Rahmen der Modell- und Messfehler richtig wiedergegeben werden, kann man davon ausgehen, dass die vorgenommenen Modellmodifikationen auch auf die durchgeführten Terpenoid-Abbauversuche anzuwenden sind.

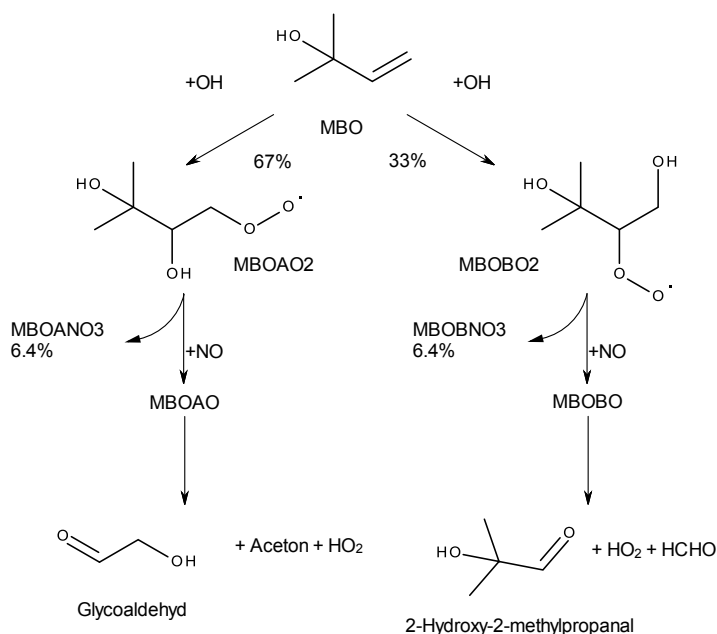
### ***Zusammenfassung***

Die MCM-Simulation des Referenzexperiments lieferte folgende Erkenntnisse zum Verständnis der in SAPHIR ablaufenden atmosphärenchemischen Prozesse:

- die OH-Reaktivität kann sowohl in der Nullluft- als auch in der VOC-Phase des Experiments mit der angenommenen Hintergrundreaktivität und den  $k(\text{OH})$ -Beiträgen von Methan und CO nahezu ideal wiedergegeben werden
- in der VOC-Phase des Experiments stimmen sowohl die Konzentration von OH,  $\text{HO}_2$  und  $\text{RO}_2$  sowie die Konzentrationen aller gemessenen Spurengase sehr gut mit den Messungen überein
- das MCM-Modell ist in der Lage den atmosphärenchemischen Abbau von Methan und CO in SAPHIR sehr gut zu beschreiben

### 6.3 2-Methyl-3-buten-2-ol

Bei 2-Methyl-3-butenol (MBO) handelt es sich um einen einfach ungesättigten Alkohol. Der photochemische Abbau von MBO in der Atmosphäre erfolgt gemäß MCM über die Addition von OH an den zwei Positionen der Doppelbindung (Abbildung 32). Durch die Addition von OH am sekundären C-Atom der Doppelbindung entstehen Glycoaldehyd und Aceton als stabile Primärprodukte. Über den zweiten Reaktionspfad werden 2-Hydroxy-2-methylpropanal und Formaldehyd gebildet. Die Nitratbildung spielt bei der Reaktion der RO<sub>2</sub>-Radikale mit NO eine untergeordnete Rolle.



**Abbildung 32: MCM für die Oxidation von MBO mit OH. Die Reaktionspfade der Reaktionen von MBOAO<sub>2</sub> und MBOBO<sub>2</sub> mit HO<sub>2</sub>- und RO<sub>2</sub>-Radikalen werden aus Gründen der Vereinfachung nicht dargestellt.**

Der photochemische Abbau von MBO wurde an der SAHIR-Kammer in drei VOC-Oxidationsexperimenten untersucht. Die Abbildung 33 zeigt den Vergleich der gemessenen Konzentrationsverläufe mit den berechneten Werten aus dem MCM-Modell für das Experiment vom 23.08.2012. Allgemein ist das Modell in der Lage die gemessenen Konzentrationen aller Spurengase und Radikale gut wiederzugeben. Eine Ausnahme bildet, aus den in Abschnitt 6.2 genannten Gründen, das modellierte RO<sub>2</sub> in der Nullluftphase. Aufgrund der in Abschnitt 0 gezeigten sehr guten Übereinstimmung der aus PTRMS- und k(OH)-Daten berechneten Geschwindigkeitskonstante mit dem im MCM verwendeten IUPAC-Wert gibt das Modell die k(OH)-Sprünge der VOC-Injektionen nahezu ideal wieder.

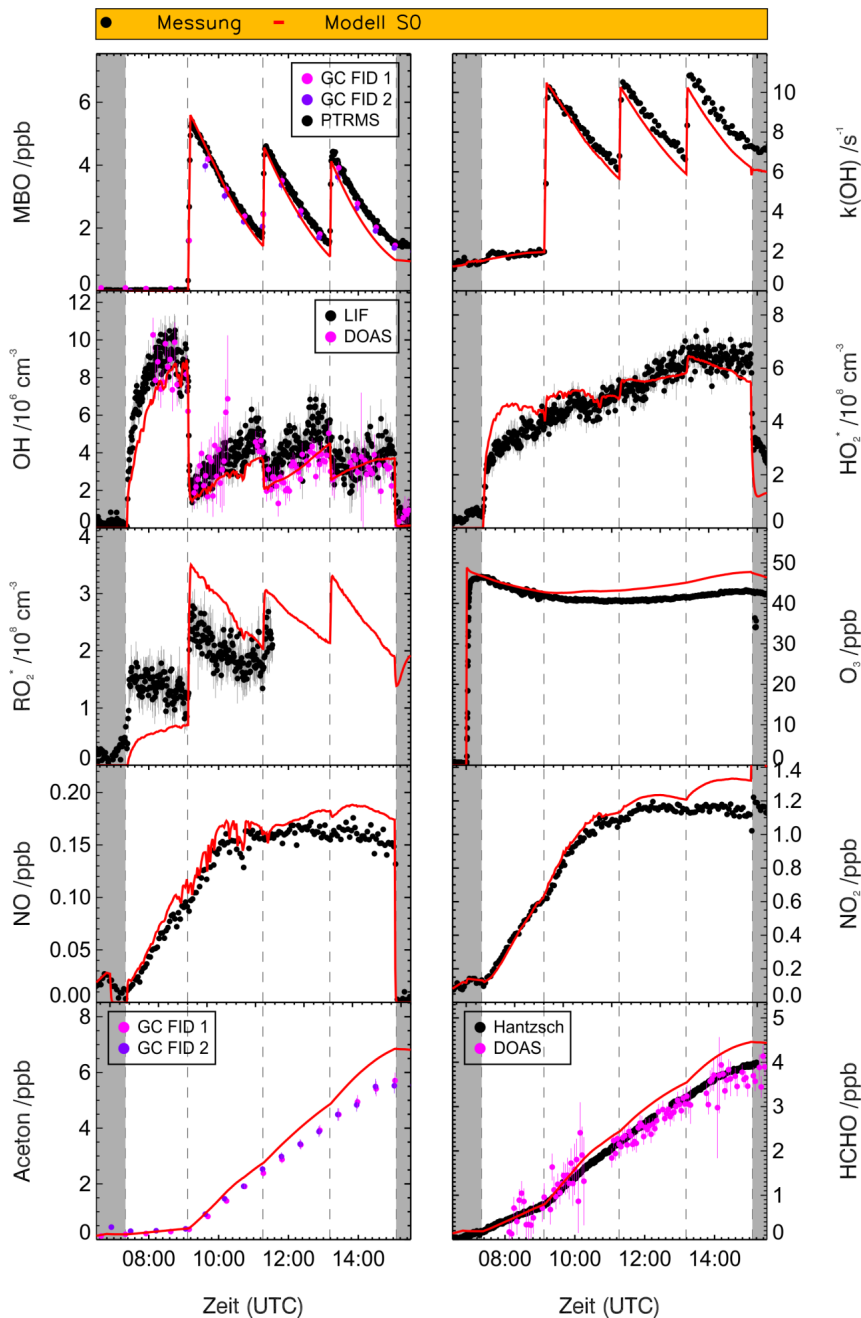
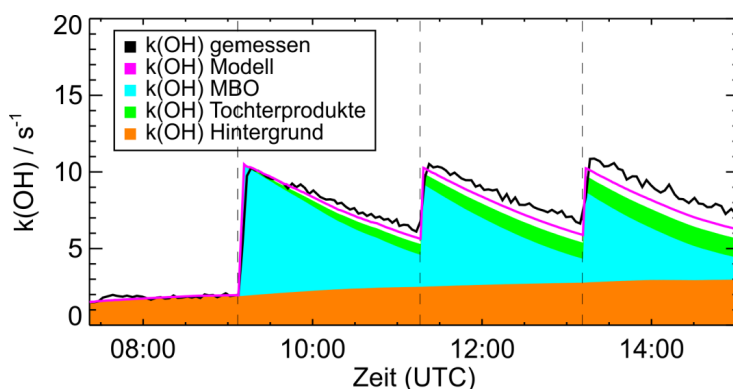


Abbildung 33: VOC-Oxidationsexperiment vom 23.08.2012 zum Abbau von 2-Methyl-3-buten-2-ol, modelliert mit dem MCM-Modell S0

Die Geschwindigkeit des gemessenen MBO-Abbaus wird in der MCM-Simulation im Vergleich zu den vom PTRMS und den GCs gemessenen Konzentrationen leicht überschätzt. Gleichzeitig kommt es auch zu einer Unterschätzung von  $k(\text{OH})$  durch das Modell im fortschreitenden Abbau von MBO. Das modellierte  $k(\text{OH})$  wird weitestgehend von der OH-Reaktivität des MBOs und seiner Tochterprodukte Glycoaldehyd und 2-Hydroxy-2-methylpropanal sowie der Hintergrundreaktivität dominiert. Da neben Glycoaldehyd und 2-Hydroxy-2-methylpropanal im MBO-Abbau auch Aceton und Formaldehyd als Primärprodukte gebildet werden, steigt die Hintergrundreaktivität (siehe Definition Abschnitt 6.2) im Versuchsverlauf leicht an.



**Abbildung 34: Zusammensetzung der Beiträge zur modellierten OH-Reaktivität für das unmodifizierte MCM-Modell S0 von MBO. Der Beitrag von Glycoaldehyd und 2-Hydroxy-2-methylpropanal zu  $k(\text{OH})$  ist im Term  $k(\text{OH})$  Tochterprodukte zusammengefasst.**

Die OH-Konzentration wird vom MCM-Modell für die erste Injektion von MBO um ca. 20% unterschätzt. Nach der zweiten und dritten Injektion von MBO in SAPHIR stimmt die modellierte OH-Konzentration nahezu ideal mit den vom DOAS-Instrument gemessenen Konzentrationen überein. Die vom LIF-Instrument gemessene OH-Konzentration liegt nach der zweiten Injektion ca. 20% über der vom DOAS-Instrument ermittelten Konzentration, stimmt nach der dritten VOC-Zugabe aber wieder gut mit dem DOAS überein.  $\text{HO}_2$  wird unter Berücksichtigung der angenommenen  $\text{RO}_2$ -Interferenz (25% für  $\text{MBOAO}_2$ ,  $\text{MBOBO}_2$ ) sehr gut vom Modell beschrieben. Während der VOC-Phase des Experiments liegt die Konzentration der modellierten  $\text{RO}_2$ -Radikale ca. 20% über den gemessenen Konzentrationen. Bei einer Richtigkeit der  $\text{RO}_2$ -Konzentration von  $\pm 16\%$  und einem zusätzlichen Fehler der modellierten  $\text{RO}_2$ -Konzentration durch die Berücksichtigung der gemessenen  $\text{RO}_2$ -Interferenz im Modellparameter  $\text{RO}_2^*$ , liegt die Abweichung der  $\text{RO}_2$ -Konzentration innerhalb der Fehlergrenzen. Aufgrund eines Geräteausfalls standen ab dem Zeitpunkt der zweiten MBO-Injektion keine  $\text{RO}_2$ -Daten mehr zur Verfügung. Der Verlauf der berechneten NO- und  $\text{NO}_2$ -Konzentration im Experiment stimmt sehr gut mit den gemessenen Zeitreihen überein. Sowohl die Bildung von Aceton als auch von Formaldehyd werden vom MCM-Modell um ca. 10% überschätzt.

Die Abweichung zwischen Modell und Messung ist jedoch stark von der festgelegten Quellstärke der parametrisierten Aceton- und Formaldehydquellen in der SAPHIR-Kammer während der VOC-Phase abhängig.

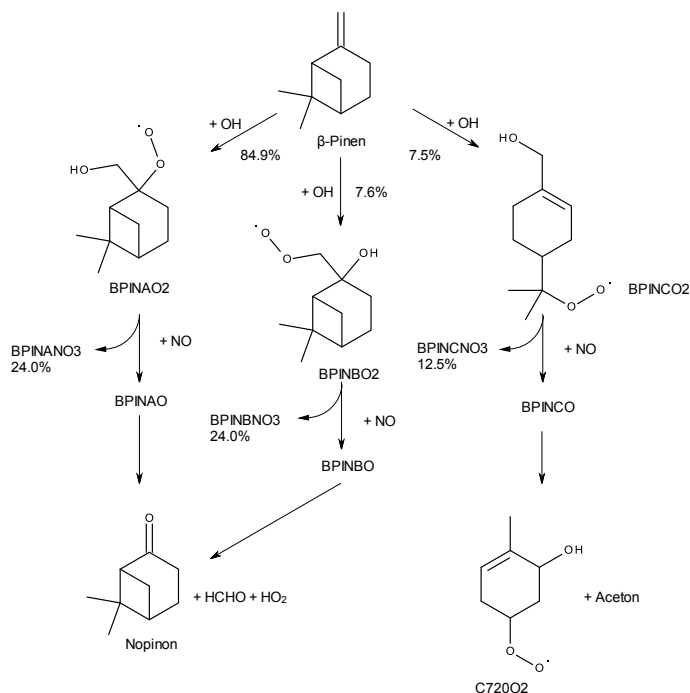
### ***Zusammenfassung***

Der Vergleich der gemessenen Zeitreihen atmosphärischer Spurengase mit der MCM-Simulationsrechnung des MBO-Experiments führte zu folgenden Erkenntnissen:

- die gemessene OH-Reaktivität wird im Versuchsverlauf leicht unterschätzt, die gemessene OH- und HO<sub>2</sub>-Konzentration wird jedoch vom Modell gut wiedergegeben, die gemessene RO<sub>2</sub>-Konzentration wird leicht vom Modell überschätzt
- der Konzentrationsverlauf der Primärprodukte von MBO, Aceton und Formaldehyd, wird gut vom MCM-Modell beschrieben
- es werden allgemein keine großen systematischen Abweichungen des MCM-Modells von den Messungen beobachtet, der atmosphärenchemische Abbau von MBO erscheint weitestgehend gut verstanden

## 6.4 $\beta$ -Pinen

Für die Oxidation von  $\beta$ -Pinen mit OH werden im MCM drei verschiedene Reaktionspfade angenommen. Die Addition von OH an die Doppelbindung führt über die RO<sub>2</sub> BPINAO2 und BPINBO2 zur Bildung von Nopinon und Formaldehyd. Über einen dritten Reaktionspfad entsteht durch H-Abstraktion und nachfolgende Umlagerung das RO<sub>2</sub>-Radikal BPINCO2, das bei seinem Zerfall Aceton abgibt. Das beim Zerfall entstehende Radikal C720O2 wird über mehrere Umlagerungen weiter abgebaut bevor unter HO<sub>2</sub>-Bildung ein OVOC entsteht. Wie bei allen Terpenen stellen die organischen Nitrats einen wichtigen NO<sub>x</sub>-Speicher während des photochemischen Abbaus dar.



**Abbildung 35: MCM für die Oxidation von  $\beta$ -Pinen mit OH. Die Reaktionspfade der Reaktionen von BPINAO2, BPINBO2 und BPINCO2 mit HO<sub>2</sub>- und RO<sub>2</sub>-Radikalen werden aus Gründen der Vereinfachung nicht dargestellt.**

Die experimentell bestimmten Größen des photochemischen Abbaus von  $\beta$ -Pinen wurden mit dem MCM-Basismodell S0 verglichen. Die in Abbildung 36 dargestellte Modellsimulation S0 (rot) ist dabei in der Lage den Konzentrationsverlauf von  $\beta$ -Pinen während des Abbaueversuchs gut zu beschreiben. Nur die an den gemessenen  $k(\text{OH})$ -Sprung angepasste erste VOC-Injektion liegt leicht über den vom PTRMS gemessenen Datenpunkten. Der Grund hierfür könnte in den für Myrcen und Limonen in Abschnitt 5.1.3 beschriebenen Verlustprozessen von VOCs in Versuchen mit höheren Ozonkonzentrationen liegen.

Der weitere Verlauf von  $k(\text{OH})$  wird vom Basismodell während des fortschreitenden Abbaus des zugegebenen  $\beta$ -Pinens überschätzt. Gleichzeitig wird die OH-Konzentration, die während der Nullluftphase und direkt nach der VOC-Injektion sehr gut mit den Messungen übereinstimmt, vom Modell im weiteren Versuchsverlauf um bis zu 40% unterschätzt. Die  $\text{HO}_2$ -Konzentration wird auch zum Zeitpunkt der ersten Injektion von  $\beta$ -Pinen vom Modell gut beschrieben, weicht dann jedoch immer weiter von der gemessenen Konzentration ab. Im Gegensatz zur Messung zeigt die modellierte  $\text{HO}_2$ -Konzentration mit der VOC-Injektion einen zunehmenden Abfall. Sowohl die modellierte Konzentration von NO als auch von  $\text{NO}_2$  liegen nach der Injektion von  $\beta$ -Pinen über den Messwerten. Die Konzentration von Aceton wird vom Modell  $\text{SO}$  um ca. 30% unterschätzt. Im Gegensatz dazu liegt die modellierte Konzentration von Nopinon um Faktor 3 über der gemessenen Zeitreihe.

Die gezeigte Unterschätzung von OH durch das Modell kann sowohl über eine Unterschätzung der OH-Produktion als auch eine Überschätzung der OH-Destruktion erklärt werden. Da das modellierte  $k(\text{OH})$  über den Messwerten des OH-Lebensdauer-Instruments liegt, ist es sehr wahrscheinlich, dass die OH-Destruktion vom Modell als zu hoch angenommen wird. Um den Einfluss der OH-Lebensdauer auf die Konzentration von OH im Modell zu untersuchen, wurde das modellierte  $k(\text{OH})$  reduziert. Eine bessere Beschreibung von  $k(\text{OH})$  kann auf drei verschiedenen Wegen erreicht werden:

1. die Reduzierung der Reaktionskonstanten der im Modell enthaltenen Verbindungen mit OH (**Modellsimulation S1**),
2. die Einführung eines zusätzlichen Verlustprozesses für reaktive Verbindungen (**Modellsimulation S2**),
3. die Verringerung der Ausbeuten von reaktiven Verbindungen im Modell (**Modellsimulation S3**).

Die Modellsimulationen S1, S2 sind in Abbildung 36 und die Modellsimulation S3 in Abbildung 40 zusammen mit dem MCM-Basismodell dargestellt.

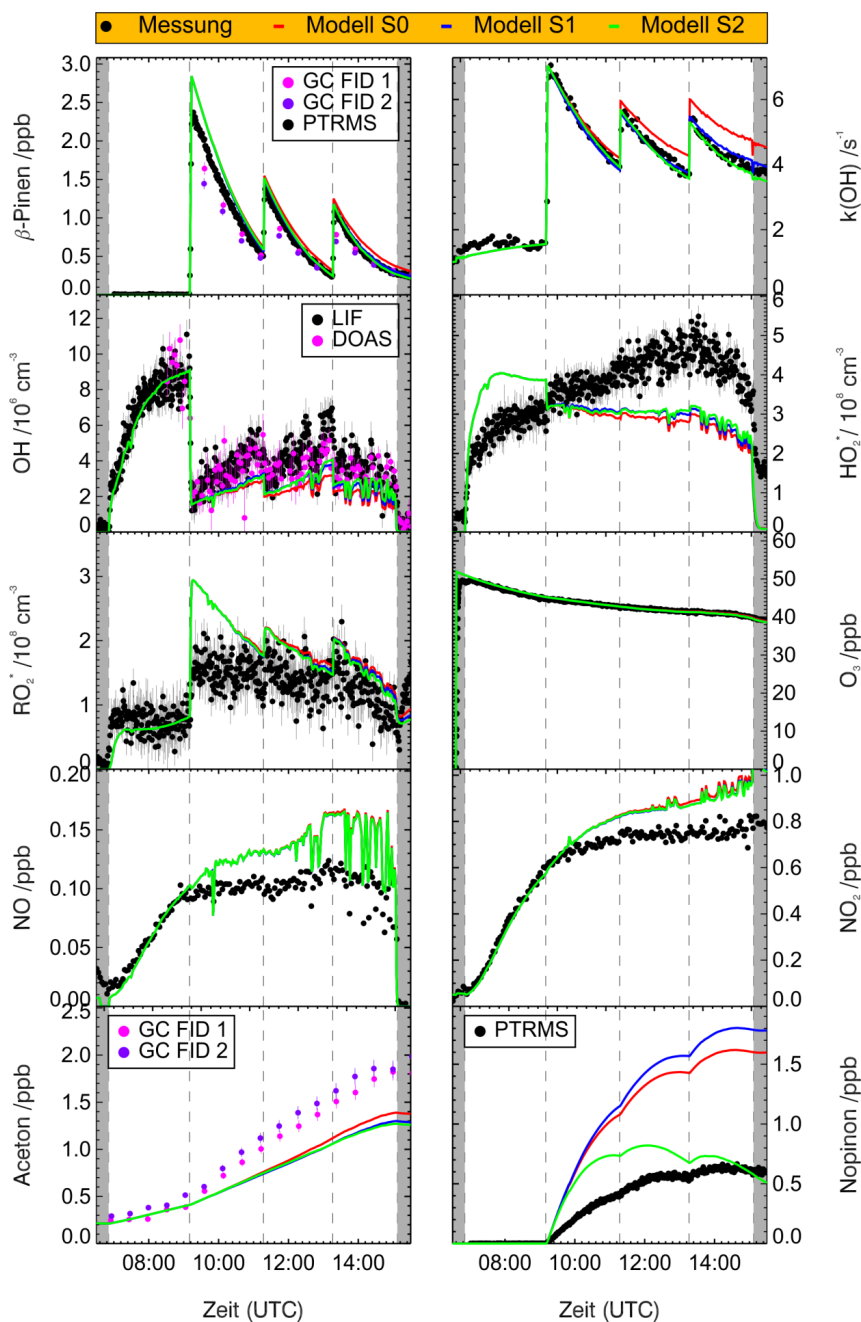


Abbildung 36: VOC-Oxidationsexperiment vom 27.08.2012 zum Abbau von  $\beta$ -Pinen, modelliert mit dem MCM-Modell S0, dem Modell S1 (reduzierte Geschwindigkeitskonstanten aller Primärprodukte) sowie dem Modell S2 (zusätzlicher Verlustterm für alle höhermolekularen Primärprodukte)

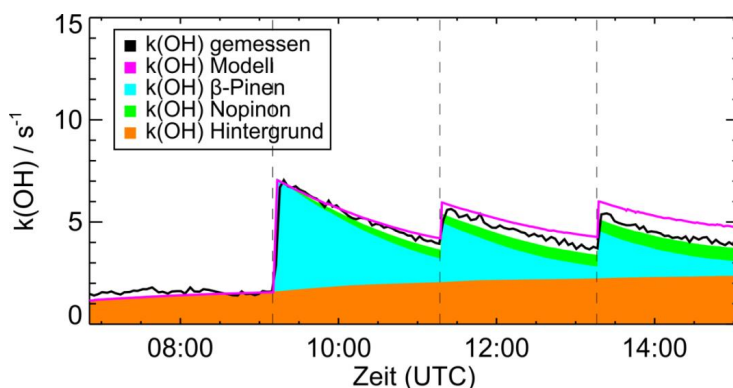


***k(OH)-Anpassung durch Reduzierung der Reaktionskonstanten (Modell S1):***

Die gute Übereinstimmung der aus den gemessenen  $k(\text{OH})$ -Sprüngen und der gemessenen VOC-Konzentration berechneten Geschwindigkeitskonstanten mit dem im MCM verwendeten Wert (Kapitel 0) ist ein starker Hinweis darauf, dass nicht eine zu hohe Geschwindigkeitskonstante für  $\beta$ -Pinen im Modell der Grund für die Überschätzung des gemessenen  $k(\text{OH})$  ist. Wahrscheinlicher werden die Geschwindigkeitskonstanten der Abbauprodukte als zu groß angenommen. Aus diesem Grund wurden die Geschwindigkeitskonstanten aller höhermolekularen Primärprodukte von  $\beta$ -Pinen ( $\text{C}_9\text{-C}_7$ ) für die Reaktion mit OH um 40% verringert, sodass das gemessene  $k(\text{OH})$  vom MCM-Modell nicht mehr überschätzt wird. Diese Reduktion der Geschwindigkeitskonstanten führt zu einem sehr geringen Anstieg der modellierten OH-Konzentration. Weiterhin kommt es zu keiner zusätzlichen Verbesserung der Übereinstimmung von Mess- und Modellgrößen, weder Form noch Höhe des  $\text{HO}_2$ -Zeitverlaufs stimmen besser mit den Messungen überein. Durch die Verminderung der Geschwindigkeitskonstante wird jedoch die gemessene Nopinon-Konzentration vom Modell noch stärker überschätzt, da weniger Nopinon mit OH umgesetzt wird.

Eine so starke Reduktion der Geschwindigkeitskonstanten der Primärprodukte, um die gemessene OH-Reaktivität im Modell richtig wiederzugeben, steht zudem im Widerspruch zu kinetischen Untersuchungen der Reaktion von Nopinon mit OH. Die für Nopinon im Modell S1 angenommene Geschwindigkeitskonstante von  $0.93 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$  liegt außerhalb der Fehlergrenzen der von Calogirou et al. (1998) und Atkinson und Aschmann (1993) gemessenen Geschwindigkeitskonstanten von Nopinon mit OH.

Würde man alle Geschwindigkeitskonstanten der Primärprodukte mit Ausnahme von Nopinon reduzieren, wäre eine Reduktion um Faktor 10 nötig, um den gemessenen  $k(\text{OH})$ -Verlauf zu beschreiben. Da Nopinon im MCM-Modell mit ca. 70% Ausbeute nach  $\beta$ -Pinen der Hauptreaktant von OH unter den bekannten  $\beta$ -Pinenprodukten ist, ist der Einfluss aller anderen Produkte auf den  $k(\text{OH})$ -Verlauf sehr gering. Das zeigt die Auftragung der verschiedenen Beiträge zum modellierten  $k(\text{OH})$  des Basismodells S0 in Abbildung 37. Über 80% der modellierten inversen OH-Lebensdauer lassen sich über die  $k(\text{OH})$ -Beiträge von  $\beta$ -Pinen, Nopinon und dem Summenparameter  $k(\text{OH})$ -Hintergrund beschreiben. Die nächsten größeren Beiträge von Einzelverbindungen zur berechneten Gesamtreaktivität liegen im Bereich von 1-2%. Insgesamt reagieren über 300 verschiedene Substanzen im  $\beta$ -Pinen-Modell mit OH.

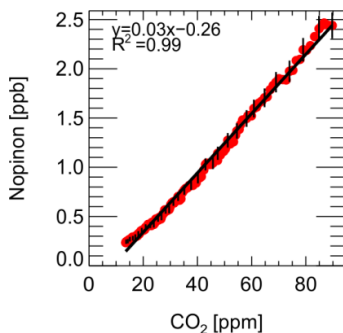


**Abbildung 37: Zusammensetzung der Beiträge zur modellierten OH-Reaktivität für das unmodifizierte MCM-Modell S0 von  $\beta$ -Pinen**

Weiterhin ist eine Unterschätzung der Geschwindigkeitskonstanten der anderen Primärprodukte mit OH um Faktor 10 zu hoch im Vergleich zu anderen Geschwindigkeitskonstanten, die ebenfalls mittels Strukturreaktivitätsbeziehungen berechnet wurden (Kwok und Atkinson, 1995).

#### ***k(OH)-Anpassung durch Einführung eines zusätzlichen Verlustterms (Modell S2):***

Die Übereinstimmung von gemessener und modellierten inversen OH-Lebensdauer kann auch durch die Einführung eines zusätzlichen Verlusts für alle höhermolekularen Primärprodukte in im MCM-Modell erreicht werden. Das Ergebnis ist in Modell S2 (grün) dargestellt. Für den Verlustterm wurde dazu eine Lebensdauer aller  $C_9$ - $C_{17}$ -Primärprodukte von drei Stunden in der unbeleuchteten Kammer angenommen. Neben einer Beeinflussung der OH-Lebensdauer wirkt sich der eingeführte Reaktionspfad nur auf eine bessere Wiedergabe der Nopinon-Konzentration durch das Modell aus. Das durch den eingeführten Reaktionspfad resultierende Absinken der Nopinon-Konzentration in der 2. Hälfte der VOC-Phase wird jedoch vom PTRMS nicht beobachtet. Die modellierten OH- und  $HO_2$ -Konzentrationen bleiben nahezu unbeeinflusst, genauso wie die modellierten Konzentrationsverläufe von NO und  $NO_2$ .



**Abbildung 38: Korrelation der gemessenen Konzentration von Nopinon und CO<sub>2</sub> in einem 3-tägigen Ausspülexperiment**

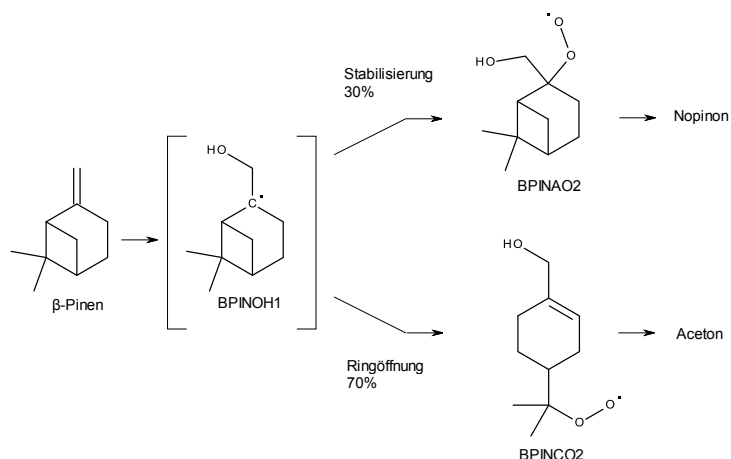
Zur Überprüfung der Annahme eines zusätzlichen Verlustterms wurden in einem weiteren Experiment an der SAPHIR-Kammer Nopinon und CO<sub>2</sub> in die dunkle befeuchtete Kammer injiziert und das Ausspülen beider Substanzen über drei Tage bei einem Experimentfluss von 10 m<sup>3</sup>/h beobachtet. Nopinon wurde über die Versuchsdauer nur durchschnittlich 3% schneller ausgespült als CO<sub>2</sub>, das keine Verluste aufweist. Geht man davon aus, dass sich alle bei der  $\beta$ -Pinen-Oxidation bildenden Primärprodukte in ihren Adsorptionseigenschaften analog Nopinon verhalten, dürfen bei einer durchschnittlichen Versuchsdauer eines VOC-Oxidationsexperimentes von sechs Stunden keine Verluste für Primärprodukte von  $\beta$ -Pinen in der SAPHIR-Kammer angenommen werden.

Aufgrund ähnlicher molarer Massen und Funktionalisierung der Abbauprodukte der untersuchten Terpene wird bei allen folgenden Untersuchungen davon ausgegangen, dass die Abbauprodukte von  $\beta$ -Pinen, Myrcen, Limonen und  $\alpha$ -Pinen keine bedeutenden zusätzlichen Verluste in SAPHIR aufweisen.

***k(OH)-Anpassung durch Veränderung der Produktausbeuten (Modell S3):***

Die Diskussion der in den Modellen S1 und S2 getroffenen Annahmen, um den Kurvenverlauf der OH-Lebensdauer besser wiederzugeben, zeigen, dass sowohl die Reduzierung der Geschwindigkeitskonstanten der Primärprodukte als auch die Einführung eines Wandverlustes keine plausiblen Mittel zur Verbesserung der Übereinstimmung von Modellrechnung und Messung sind. Eine weitere naheliegende Möglichkeit stellt eine Änderung des im MCM angenommenen  $\beta$ -Pinen-Produktspektrums dar.

Vereecken und Peeters (2012) veröffentlichten im Jahr 2012 einen alternativen  $\beta$ -Pinen-Oxidations-mechanismus. Ziel von Vereecken und Peeters war es dabei die gemessenen Ausbeuten der Produkte von  $\beta$ -Pinen besser im Modell wiederzugeben. Vereecken und Peeters ergänzten das MCM-Modell um verschiedene intramolekulare Reaktionen. So führt zum Beispiel die in Abbildung 39 dargestellte Ringöffnungsreaktionen dazu, dass nur noch 30% der bei der Addition an die Doppelbindung gebildeten reaktiven Zwischenstufe zu BPINAO2 reagiert, das im weiteren Reaktionsverlauf Nopinon bildet. Das im Gegenzug durch die Ringöffnungsreaktion entstehende Hydroxyalkylperoxyradikal BPINCO2 führt zu einer vermehrten Acetonbildung. Zusätzlich wird im Reaktionspfad von BPINCO2 ein weiterer von der NO-Konzentration abhängiger Pfad für Aceton eingefügt. Über diese Modifikationen der Abbaupfade wird sowohl die Nopinonausbeute im Modell gesenkt als auch die Acetonausbeute erhöht. Die wahrscheinlich auf der Studie von Hatakeyama et al. (1991) basierende Nopinonausbeute des MCM 3.2 sinkt damit von über 70% auf den Wert von ca. 30% ab. Damit liegt die Nopinonausbeute im Modell näher an den generell niedrigeren gemessenen Ausbeuten in der übrigen Literatur (Tabelle 19). Der Vergleich der Modellergebnisse vom MCM 3.2 (rot) und dem von Vereecken und Peeters modifizierten MCM-Modell S3 (blau) ist in Abbildung 40 dargestellt.



**Abbildung 39: Von Vereecken und Peeters (2012) ergänzte Ringöffnungsreaktion zur besseren Beschreibung der gemessenen Nopinon- und Acetonausbeuten**

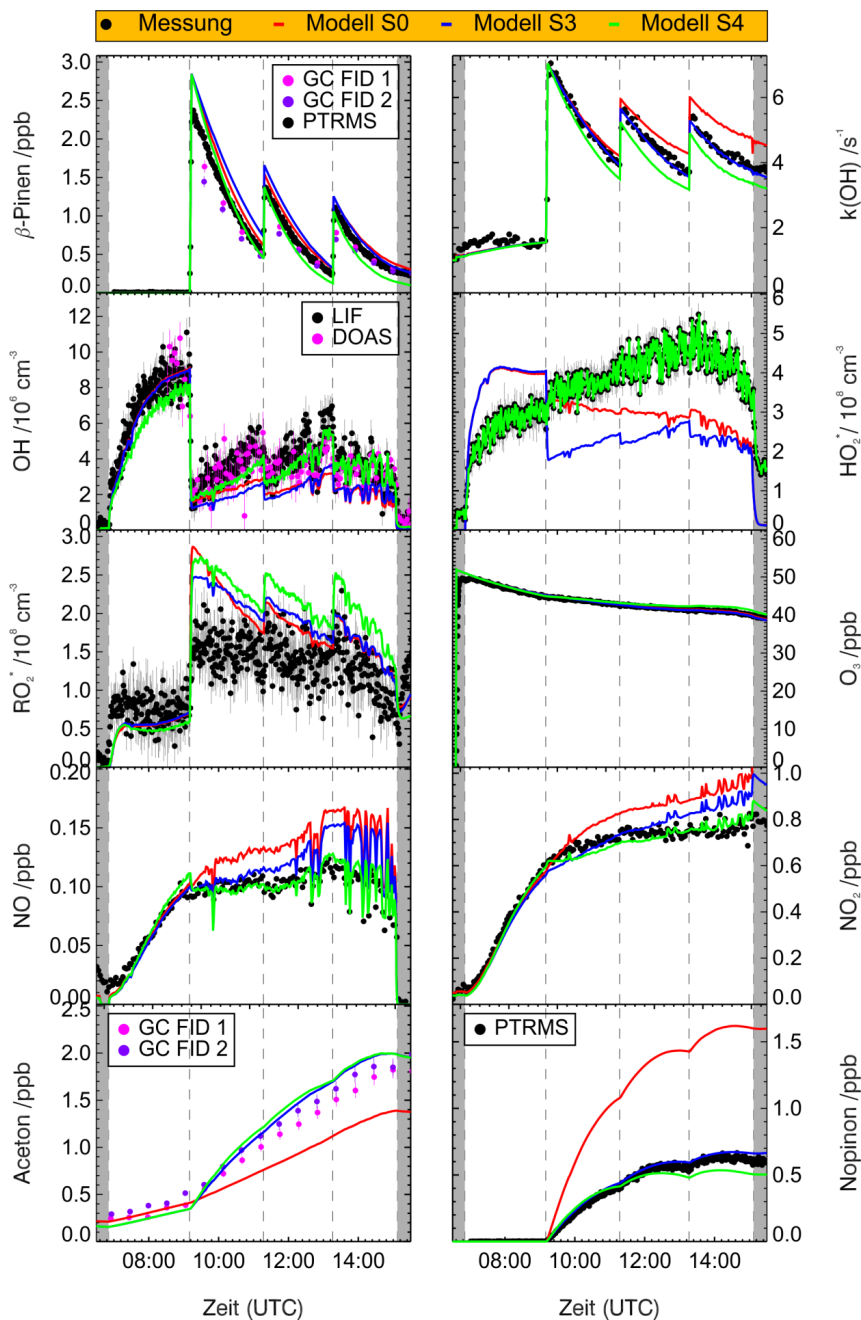


Abbildung 40: VOC-Oxidationsexperiment vom 27.08.2012 zum Abbau von  $\beta$ -Pinen, modelliert mit dem MCM-Modell S0, dem Modell S3 (geänderte Primärprodukte nach Vereecken und Peeters) sowie dem Modell S4 (Modell S3 mit vorgeschriebenen HO<sub>2</sub>)

Der Vergleich der gemessenen  $\beta$ -Pinen-Konzentration mit den Modellsimulationen S0 und S3 zeigt, dass in Vereeckens Modell  $\beta$ -Pinen langsamer abgebaut wird als im MCM-Basismodell S0. Die gemessene OH-Reaktivität wird vom Modell S3 sehr gut wiedergegeben. Abweichend von Vereeckens Modell wurde weiterhin die im MCM enthaltene Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von  $\beta$ -Pinen mit OH verwendet. Die von Gill und Hites (2002) ermittelte Geschwindigkeitskonstante aus dem Modell von Vereecken und Peeters würde mit den aus der EC/OC-Analyse bestimmten VOC-Injektionsmengen zu einer Unterschätzung der k(OH)-Sprünge um 20% führen (Tabelle 17).

Trotz der sehr gut getroffenen Reaktivität im Modell S3 wird die gemessene OH-Konzentration ähnlich stark unterschätzt wie vom Basismodell S0. Die Übereinstimmung vom modellierten und gemessenen  $\text{HO}_2$  im Modell S3 ist schlechter im Vergleich zum MCM-Basismodell S0.  $\text{HO}_2$  wird vom Modell S3 stärker unterschätzt als vom MCM. Der Grund hierfür sind die von Vereecken und Peeters angenommenen häufigen Umlagerungen der Alkoxyradikale zu  $\text{RO}_2$ -Radikalen, die zum Einbau weiterer Sauerstoffatome in das Molekül nicht aber zur Abspaltung von  $\text{HO}_2$  führen. Die mehrmalige Umlagerung der gebildeten Alkoxyradikale zu  $\text{RO}_2$ -Radikalen erhöht weiterhin die Wahrscheinlichkeit einer Kettenabbruchreaktion durch eine Reaktion der  $\text{RO}_2$ -Radikale mit  $\text{NO}$ -,  $\text{HO}_2$ - und  $\text{RO}_2$ -Radikalen. Die gemessene  $\text{RO}_2$ -Konzentration wird im Modell S3 stärker überschätzt. Die Übereinstimmung der modellierten und gemessenen Konzentrationen von  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  ist im Modell S3 besser als im vergleichbaren MCM-Basismodell S0. Die als Referenzgrößen benutzten gemessenen Produktausbeuten von Nopinon und Aceton werden von Vereeckens und Peeters Modell sehr gut abgebildet.

Eine gemeinsame Eigenschaft der Modellsimulationen S0, S1, S2 und S3 ist, dass alle Modelle die gemessene  $\text{HO}_2$ -Konzentration nach der Zugabe von  $\beta$ -Pinen unterschätzen. Das führt dazu, dass auch das Modell S3 mit überarbeiteten Produktausbeuten nicht in der Lage ist die gemessene OH-Konzentration richtig wiederzugeben. Dies zeigt, dass eine alleinige Anpassung der OH-Destruktion in den Modellen nicht zu einer zufriedenstellenden Beschreibung der experimentell ermittelten OH-Konzentration führt. Um die modellierte OH-Konzentration zu erhöhen, muss deshalb auch die OH-Produktion erhöht werden. Die in allen Simulationen unterschätzte gemessene  $\text{HO}_2$ -Konzentration sowie die beobachtete Überschätzung der Stickoxidkonzentrationen durch die Modelle geben einen Hinweis auf eine zu geringe OH-Recyclierung über  $\text{HO}_2$  und  $\text{NO}$  im Modell. Um die Bedeutung des modellierten  $\text{HO}_2$  für die anderen Modellgrößen zu verdeutlichen, wurde das gemessene  $\text{HO}_2$  dem ergänzten  $\beta$ -Pinen-Modell von Vereecken aufgeprägt (Modell S4).

$$HO_{2\text{kor}} = HO_{2\text{gem}} - \sum \alpha_i \times RO_{2i} \quad (6.4)$$

$$HO_2^* = HO_{2\text{kor}} + \sum \alpha_i \times RO_{2i} \quad (6.5)$$

Die gemessene  $HO_2$ -Konzentration  $HO_{2\text{gem}}$  wurde dabei um die vom Modell berechnete  $RO_2$ -Interferenz korrigiert (Gleichung 6.4). Damit ergibt sich für den Modellparameter  $HO_2^*$ .

#### ***Erhöhung der OH-Produktion durch Vorgabe der $HO_2$ -Konzentration (Modell S4):***

Die erhöhte  $HO_2$ -Konzentration führt dazu, dass die modellierte OH-Konzentration fast ideal mit den Messwerten übereinstimmt. Auch die vorher vom Modell überschätzten Konzentrationen von NO und  $NO_2$  stimmen besser mit den Messdaten überein. Die erhöhte Konzentration von OH im Modell führt weiterhin zu einem schnelleren Abbau von  $\beta$ -Pinen und seiner Produkte und damit zu einem stärkeren Abfall des modellierten  $k(OH)$ . Sowohl die modellierten Konzentrationen von  $\beta$ -Pinen und Nopinon als auch die modellierte OH-Lebensdauer werden im Versuchsverlauf immer stärker unterschätzt. Der Umsatz aller Substanzen mit OH wird bei vorgegebener  $HO_2$ -Konzentration leicht überschätzt. Mögliche Gründe könnten eine zu geringe Korrektur der  $RO_2$ -Interferenz in den dem Modell vorgegebenen  $HO_2$ -Daten oder eine zu geringe OH-Reaktivität der im Modell vorhandenen Produkte sein.

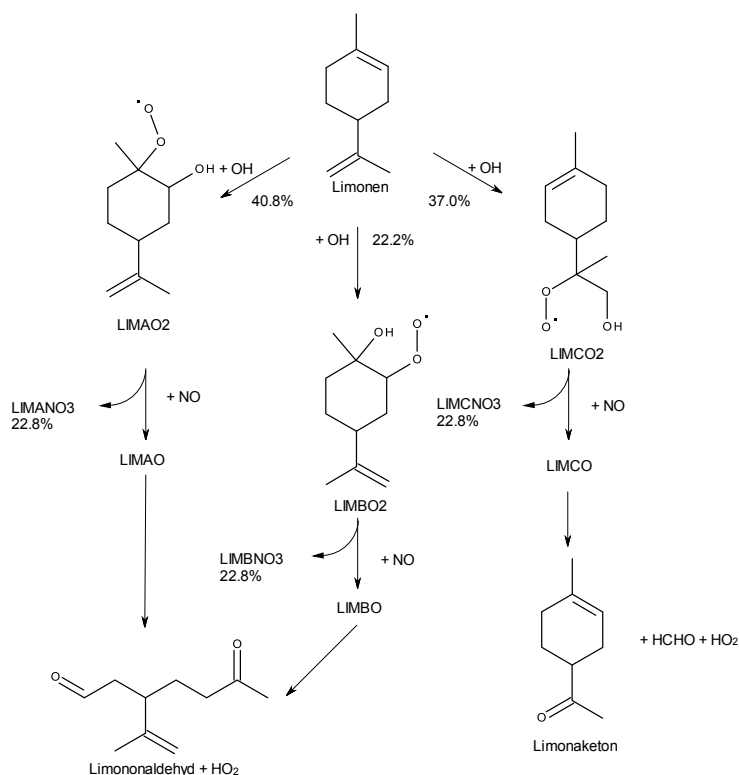
#### ***Zusammenfassung***

Die wichtigsten Erkenntnisse aus dem Vergleich der gemessenen Zeitreihen des  $\beta$ -Pinen-Experiments mit den Simulationsrechnungen sind:

- das gemessene  $k(OH)$  wird vom MCM-Basismodell überschätzt, sowohl die Konzentration von OH als auch  $HO_2$  wird unterschätzt
- die Konzentrationsverläufe der beiden  $\beta$ -Pinen-Primärprodukte Nopinon und Aceton werden vom Modell unkorrekt wiedergegeben, die gemessene Acetonkonzentration wird vom Modell unterschätzt, die Nopinonkonzentration stark überschätzt
- eine plausible Anpassung von  $k(OH)$  ist weder über einen zusätzlichen Verlustterm für höhermolekulare  $\beta$ -Pinen-Primärprodukte noch über eine Reduzierung der Geschwindigkeitskonstanten der Primärprodukte für die Reaktion mit OH möglich
- der alternative  $\beta$ -Pinen-Abbaumechanismus von Vereecken et al. gibt das gemessene  $k(OH)$  sowie die Aceton- und Nopinonkonzentration nahezu ideal wieder
- die Anpassung der OH-Destruktion führt zu keiner verbesserten Modellbeschreibung von OH und  $HO_2$
- wird dem Modell die gemessene  $HO_2$ -Konzentration aufgeprägt, wird die gemessene OH-, NO- und  $NO_2$ -Konzentration nahezu ideal wiedergegeben

## 6.5 Limonen

Limonen gehört zur Gruppe der monocyclischen Terpene und weist so zwei Doppelbindungen in seiner Molekülstruktur auf. Die Oxidation von Limonen in der Atmosphäre erfolgt über die Addition von OH an die beiden Doppelbindungen. Im MCM wird Limonen mit OH auf drei Reaktionspfaden abgebaut. Durch die Addition von OH an die endocyclische Doppelbindung wird über die RO<sub>2</sub>-Radikale LIMA<sub>2</sub>O und LIMBO<sub>2</sub> Limononaldehyd als Produkt gebildet. Bei der Addition von OH an die exocyclische Doppelbindung entstehen Limonaketon und Formaldehyd als stabile Primärprodukte.

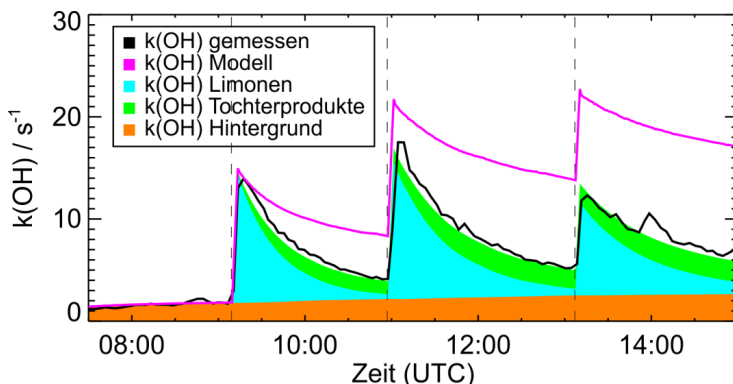


**Abbildung 41: MCM für die Oxidation von Limonen mit OH. Die Reaktionspfade der Reaktionen von LIMA<sub>2</sub>O, LIMBO<sub>2</sub> und LIMCO<sub>2</sub> mit HO<sub>2</sub>- und RO<sub>2</sub>-Radikalen werden aus Gründen der Vereinfachung nicht dargestellt.**

Die Zeitreihen der gemessenen Parameter des Limonenexperiments vom 01.09.2012 wurden mit Modellrechnungen des MCM 3.2 für Limonen verglichen. Der Vergleich der Messdaten mit dem MCM-Basismodell S0 (rot) in Abbildung 43 ergab starke Abweichungen zwischen den gemessenen und vom Modell berechneten Konzentrationen. Die modellierte Limonen-Konzentration liegt über der gemessenen Zeitreihe, d.h. der Abbau von Limonen wird im MCM-Modell als zu langsam beschrieben.

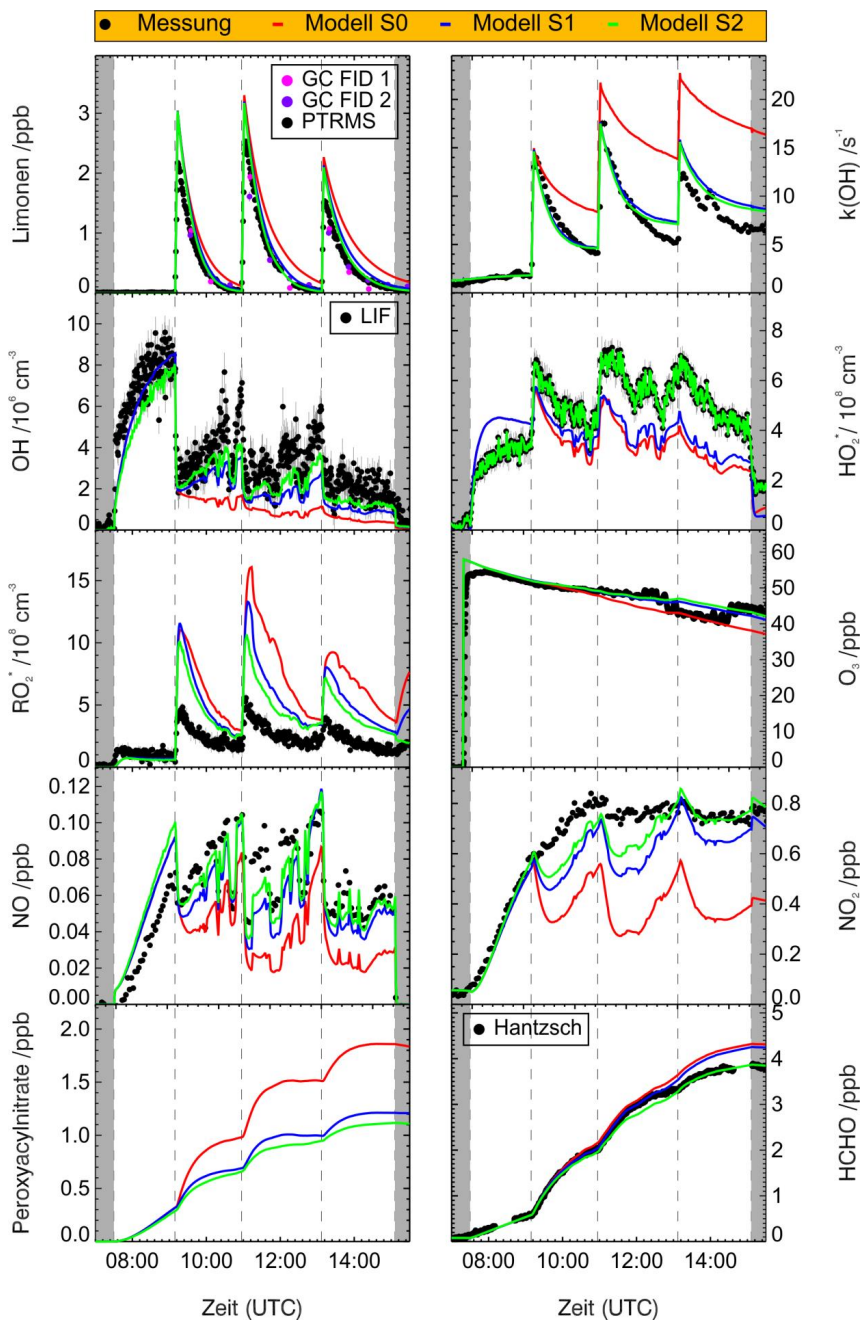


Das vom OH-Lebensdauerinstrument bestimmte  $k(\text{OH})$  wird vom Modell nach vollständigem Abbau von Limonen um mehr als den Faktor zwei überschätzt. Im Gegensatz zu  $\beta$ -Pinen kann am Ende des Oxidationsversuchs nur 35% des modellierten  $k(\text{OH})$  durch die Beiträge der Hintergrundreaktivität, von Limonen und von den Limonen-Primärprodukten, Limononaldehyd und Limonaketon, beschrieben werden (Abbildung 42).



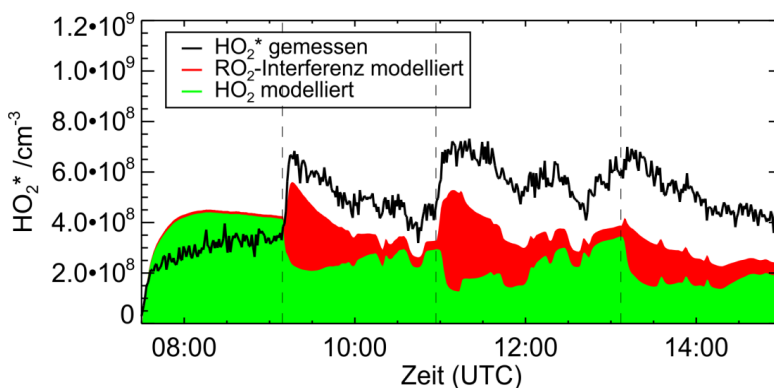
**Abbildung 42:** Zusammensetzung der Beiträge zur modellierten OH-Reaktivität für das unmodifizierte MCM-Modell S0 von Limonen. Der Beitrag von Limononaldehyd und Limonaketon zu  $k(\text{OH})$  ist im Term  $k(\text{OH})$  Tochterprodukte zusammengefasst.

Die modellierte Konzentration der OH-Radikale liegt gleichzeitig um den Faktor 2-3 unter den gemessenen Werten des LIF-Instruments. Die modellierte  $\text{HO}_2$ -Konzentration weicht in der VOC-Phase zunehmend von der gemessenen Konzentration ab. Im Vergleich zum  $\beta$ -Pinen-Experiment ist die Abweichung der modellierten  $\text{HO}_2$ -Konzentration jedoch geringer (ca. 33% statt 50% bei  $\beta$ -Pinen). Die gemessene  $\text{RO}_2$ -Konzentration wird vom MCM-Modell um mehr als Faktor 2 überschätzt. Die Zeitreihen von NO und  $\text{NO}_2$  werden nach Zugabe von Limonen in Simulation S0 sowohl hinsichtlich der Konzentration als auch des zeitlichen Verlaufs schlecht vom Modell wiedergegeben. Die modellierte  $\text{NO}_2$ -Konzentration liegt ca. 50% unter den gemessenen Werten und weist zu stark ausgeprägte Minima nach jeder Injektion von Limonen auf, die so nicht beobachtet werden. Der simulierte Verlauf der Formaldehydkonzentration gibt die angenommene Produktausbeute gut wieder.

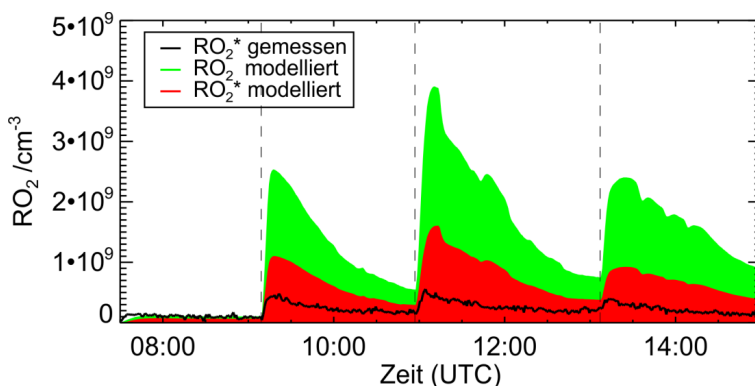


**Abbildung 43:** VOC-Oxidationsexperiment vom 01.09.2012 zum Abbau von Limonen, modelliert mit dem MCM-Modell S0, dem Modell S1 (Peroxyacynitrate bis auf PAN exkludiert, Geschwindigkeitskonstanten der OH-Reaktion der Abbauprodukte um Faktor 4 verringert) sowie dem Modell S2 (Modell S1 mit vorgeschriebenem  $\text{HO}_2$ )

Der Grund für die geringe Abweichung der modellierten  $\text{HO}_2$ -Konzentration von den Messungen ist der relativ große Anteil von  $\text{RO}_2$ -Radikalen am Modellparameter  $\text{HO}_2^*$ . Abbildung 44 zeigt die gemessene  $\text{HO}_2^*$  Konzentration sowie den Modellparameter  $\text{HO}_2^*$ , aufgespalten in die modellierte  $\text{HO}_2$  Konzentration (grün) und die nach den Modellrechnungen zu erwartende  $\text{RO}_2$ -Interferenz (rot). An der Abbildung wird deutlich, dass direkt nach der Injektion von Limonen ca. 50% des modellierten  $\text{HO}_2^*$  durch  $\text{RO}_2$ -Radikale ausgemacht wird. Mit zunehmendem Abbau des injizierten Limonens nimmt der Anteil der  $\text{RO}_2$ -Interferenz an  $\text{HO}_2^*$  ab, da die  $\text{RO}_2$ -Interferenz der beim Abbau von Limonen-Primärprodukten entstehenden  $\text{RO}_2$ -Radikale nicht berücksichtigt wird.



**Abbildung 44:** Anteile von  $\text{HO}_2$  (grün) und  $\text{RO}_2$  (rot) am Modellparameter  $\text{HO}_2^*$  für die Simulation des Limonenexperimentes mit dem unveränderten MCM-Modell S0



**Abbildung 45:** Konzentration der vom LIF gemessenen  $\text{RO}_2$ -Radikale und der laut MCM-Modell theoretisch messbaren  $\text{RO}_2$ -Spezies  $\text{RO}_2^*$  (rot) im Vergleich zum modellierten Gesamt- $\text{RO}_2$  (grün)

Die Konzentration der theoretisch messbaren  $\text{RO}_2$ -Radikale ( $\text{RO}_2^*$ ) wird im Basismodell S0 um mehr als das Doppelte überschätzt. Die tatsächliche modellierte  $\text{RO}_2$ -Gesamtkonzentration ist durchschnittlich noch Faktor 2 größer als die Konzentration der modellierten und theoretisch über LIF detektierbaren  $\text{RO}_2$ -Spezies (Abbildung 45). Die Beobachtung, dass der Anteil der

theoretisch messbaren  $\text{RO}_2$ -Radikale ( $\text{RO}_2^*$ ) vom Modell S0 überschätzt wird, zeigt, dass weniger durch die Reaktion von Limonen + OH produzierte  $\text{RO}_2$ -Spezies im Konversionsreaktor des  $\text{RO}_2$ -Instruments über drei Reaktionsschritte zu OH umgewandelt werden können als vom Modell angenommen. Dies hat Auswirkungen auf den Anteil der modellierten  $\text{RO}_2$ -Interferenz am Modellparameter  $\text{HO}_2^*$ . Denn nur  $\text{RO}_2$ -Spezies, die über drei Reaktionsschritte in der  $\text{RO}_2$ -Messzelle nahezu quantitativ zu OH umgewandelt werden können, können teilweise in der  $\text{HO}_2$ -Messzelle ebenfalls zu OH konvertiert werden und damit zu einer  $\text{RO}_2$ -Interferenz führen (für nähere Informationen siehe Kapitel 4.2). Mit der Überschätzung von  $\text{RO}_2^*$  im Modell wird damit gleichzeitig auch der Anteil der  $\text{RO}_2$ -Interferenz am Modellparameter  $\text{HO}_2^*$  überschätzt. Die starke Überschätzung der gemessenen  $\text{RO}_2$ -Konzentration direkt nach der Injektion von Limonen in SAPHIR gibt auch Hinweise auf mögliche im MCM-Modell nicht berücksichtigte Primärprodukte im Limonenabbau. Laut dem MCM entstehen auf allen drei Reaktionspfaden der Reaktion Limonen + OH  $\text{RO}_2$ -Radikale, die beim späteren Zerfall des Alkoxyradikals die Hauptprimärprodukte Limononaldehyd und Limonaketon sowie  $\text{HO}_2$  bilden (siehe Abbildung 41), also im  $\text{RO}_2$ -Kanal des LIF-Instruments detektiert werden müssten. Jedoch wird weniger als die Hälfte der theoretisch berechneten  $\text{RO}_2$ -Radikale vom LIF-Instrument detektiert. Das zeigt, dass ca. 50% aller  $\text{RO}_2$ -Radikale nicht unter Abspaltung von  $\text{HO}_2$  Limononaldehyd und Limonaketon bilden, sondern möglicherweise in Umlagerungsreaktionen andere  $\text{RO}_2$ -Spezies entstehen, die wiederum zu anderen Primärprodukten führen können. Weitere durch Ozonolyse von Limonen gebildete  $\text{RO}_2$ -Spezies können weitestgehend vernachlässigt werden, weil über 70% des injizierten Limonens über die Reaktion mit OH abgebaut werden. Die Bestimmung der  $\text{RO}_2$ -Konversionseffizienz während der Kalibrierung des LIF-Instruments bestätigt die Überlegung, dass der MCM die primär bei der Reaktion von Limonen + OH entstehenden  $\text{RO}_2$ -Spezies nicht richtig wiedergibt, da nur etwa die Hälfte aller über die definierte OH-Konzentration der Radikalkalibrierquelle aus Limonen gebildeten  $\text{RO}_2$  als OH-Signal im  $\text{RO}_2$ -Kanal des LIF-Instruments detektiert wird (persönliche Kommunikation Dr. Hendrik Fuchs). In anderen Fällen beträgt die typische  $\text{RO}_2$ -Konversionseffizienz des LIF-Instruments nahezu 1 für aus verschiedenen Alkanen gebildete  $\text{RO}_2$ -Spezies (Fuchs et al., 2008).

Die beschriebenen Abweichungen zwischen Modell und Messung zeigen, dass analog zum  $\beta$ -Pinen-System wahrscheinlich sowohl die OH-Destruktion im Modell überschätzt als auch die OH-Produktion unterschätzt wird. Dies folgt daraus, dass  $k(\text{OH})$  im Modell überschätzt und gleichzeitig die  $\text{HO}_2$ -Konzentration unterschätzt wird. Die starken Abweichungen der modellierten Stickoxide von den Messungen weisen auf ein zusätzliches Problem des MCMs bei der Beschreibung von stickstoffhaltigen organischen Verbindungen im Limonenabbau hin.

In den folgenden Simulationen wird der Einfluss einer verringerten OH-Destruktion, einer Anpassung der Ausbeuten höherer Peroxyacylnitrate sowie einer erhöhten OH-Recyclierung auf die Beschreibung des Limonen-Experiments untersucht. Dazu werden folgende Anpassungen am Basismodell S0 vorgenommen und diskutiert:

1. die Reduzierung der Reaktionskonstanten der im Modell enthaltenen Verbindungen mit OH und die Unterdrückung der Bildung höherer Peroxyacylnitrate aus dem MCM-Modell (**Modellsimulation S1**),
2. die Erhöhung der OH-Produktion durch Vorgabe der HO<sub>2</sub>-Konzentration im modifizierten MCM-Modell S1(**Modellsimulation S2**).

Die Modellsimulationen S1, S2 sind in Abbildung 43 zusammen mit dem MCM-Basismodell S0 dargestellt.

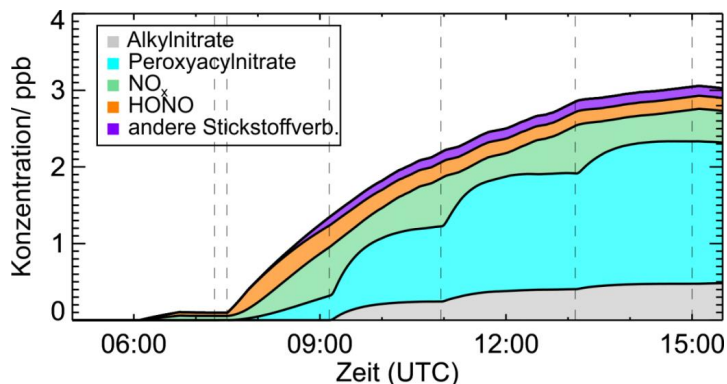
***Unterdrückung der Bildung von höheren Peroxyacylnitraten und  $k(\text{OH})$ -Anpassung durch Reduzierung der Reaktionskonstanten (Modell S1):***

Die gute Übereinstimmung von Modell und Messung zum Zeitpunkt der Injektion von Limonen zeigt, dass die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von Limonen mit OH nicht der Grund für die Überschätzung von  $k(\text{OH})$  im weiteren Versuchsverlauf sein kann, da der modellierte Anstieg von  $k(\text{OH})$  gut die gemessene Injektionsmenge von Limonen wiedergibt. Um das modellierte  $k(\text{OH})$  in der Modellsimulation an die Messung anzupassen, wurden deshalb alle Geschwindigkeitskonstanten der höhermolekularen primären Abbauprodukte von Limonen (C<sub>10</sub>-C<sub>8</sub>) um Faktor 4 reduziert. Die Reduktion der Geschwindigkeitskonstanten der Limonenabbauprodukte führt zu einer deutlich besseren Beschreibung von  $k(\text{OH})$  durch das Modell. Der Einfluss der Unterdrückung der Bildung von höheren Peroxyacylnitraten auf das modellierte  $k(\text{OH})$  wurde in Sensitivitätsstudien gesondert untersucht und ist vernachlässigbar. Da die Primärprodukte langsamer mit OH reagieren, wird Limonen im Modell schneller abgebaut. Der Verlauf der modellierten Limonenkonzentration stimmt damit ebenfalls besser mit den gemessenen Konzentrationen überein. Eine weitere Folge der Reduktion der Geschwindigkeitskonstanten der Primärprodukte ist eine verbesserte Wiedergabe der gemessenen OH-Konzentration durch das Modell S1. Die OH-Konzentration wird nur noch um Faktor 2 unterschätzt.

Bei der Reduzierung der Reaktionskonstanten wurden auch die Hauptprodukte des Limonenabbaus mit OH, Limononaldehyd und Limonaketon, in ihren Geschwindigkeitskonstanten um Faktor 4 herabgesetzt. Eine so große Reduktion der Geschwindigkeitskonstanten widerspricht den experimentellen Bestimmungen dieser Geschwindigkeitskonstanten von Calogirou et al. (1998) und Atkinson und Aschmann (1993), die unter 30% maximalem Fehler durchgeführt worden. Alternativ kann daher ähnlich wie bei  $\beta$ -Pinen angenommen werden, dass die Pro-

duktausbeuten im Modell zu hoch sind, was ebenfalls zur Senkung von  $k(\text{OH})$  führt. Vernachlässigt man im MCM 3.2 die durch  $\text{RO}_2 + \text{HO}_2^-$  und  $\text{RO}_2 + \text{RO}_2$ -Reaktionen gebildeten stabilen Produkte der Reaktion Limonen + OH, würden neben Limononaldehyd (Ausbeute 50%) und Limonaketon (Ausbeute 30%) nur organische Nitrate (Ausbeute 20%) gebildet werden. Ein experimenteller Hinweis auf alternative Primärprodukte ist die starke Überschätzung der gemessenen  $\text{RO}_2$ -Konzentration direkt nach Injektion von Limonen in SAPHIR. Produktstudien von Arey et al. (1990) und Hakola et al. (1994) geben ebenfalls die im MCM verwendeten Ausbeuten nicht wieder. Limononaldehyd und Limonaketon werden nach diesen Quellen in ihren Ausbeuten vom MCM überschätzt (28-29% und 17-20%). Im Gegensatz dazu spiegeln Untersuchungen von Spittler (2001) das vom MCM angenommene Produktspektrum fast ideal wider.

Die Unterschätzung des gemessenen NO und  $\text{NO}_2$  im Modell S0 weist darauf hin, dass weniger stickstoffhaltige organische Verbindungen im Experiment gebildet werden als vom Modell vorhergesagt. Wie im Abschnitt 2 diskutiert, können Stickoxide in der Atmosphäre in Form von organischen Nitraten und in Form von Peroxyacylnitraten gespeichert werden. Der schnelle Abfall im modellierten NO und  $\text{NO}_2$  direkt nach Zugabe von Limonen zeigt, dass es sich bei den gebildeten stickstoffhaltigen Verbindungen um Primärprodukte handelt. Diese werden im Versuchsverlauf weiter umgesetzt, wobei der Stickstoff wieder in Form von reaktiven Stickoxiden freigesetzt wird (laut MCM Peroxyacylnitrate vorwiegend über Thermolyse, organische Nitrate durch Reaktion mit OH oder Photolyse). Daraus ergeben sich die Minima im NO und  $\text{NO}_2$  nach jeder Injektion von Limonen in SAPHIR. Die Abbildung 46 gibt eine Übersicht über die Konzentrationsverläufe aller vom Modell für das Experiment vom 01.09.2012 berechneten Substanzen, die Stickstoff in ihrer Molekülstruktur enthalten. Aus der Abbildung wird deutlich, dass mehr als die Hälfte aller Stickstoffverbindungen Peroxyacylnitrate sind. Peroxyacetylnitrat (PAN) hat einen Anteil von ca. 50% an dieser Substanzklasse. Der Rest entfällt auf höhere Peroxyacylnitrate ( $\text{C}_5\text{-C}_9$ ). Neben der Ozonolyse von Limonen ist der Abbau von Limononaldehyd mit OH die Hauptquelle für höhere Peroxyacylnitrate im MCM-Modell. Um den Aufbau eines Stickstoffservoirs während der VOC-Phase des Limonenexperiments zu verringern, wurden alle höheren Peroxyacylnitrate bis auf Peroxyacetylnitrat selbst im Mechanismus unterdrückt.



**Abbildung 46:** Übersicht über die im Limonenexperiment vom 01.09.2012 gebildeten Stickstoffverbindungen für die Modellsimulation S0

Mit diesen Änderungen im Mechanismus wird die Konzentration der im Modell S1 angenommenen Peroxyacylnitrate um ca. 50% im Vergleich zu Modell S0 reduziert. Durch das Entfernen aller höheren Peroxyacylnitrate aus dem Modell steigt die modellierte  $\text{NO}_2$ -Konzentration während des Experimentes stärker an und die Minima nach den Limoneninjektionen werden reduziert. Die Beobachtung, dass jeweils nach vollständigem Abbau des injizierten Limonens das modellierte  $\text{NO}_2$  die Messwerte erreicht, jedoch nach erneuter Limoneninjektion wieder von den Messwerten abweicht, zeigt, dass die im Modell enthaltenen Alkylnitrate zu langsam abgebaut werden. Der Grund hierfür liegt in der zu niedrigen modellierten OH-Konzentration im Modell S1.

Soweit bekannt, gibt es noch keinen experimentellen Nachweis von höheren Peroxyacylnitraten in Limonenoxidationsexperimenten. Allgemein konnte bisher nur für ein Terpen die Bildung eines PAN-Analogons nachgewiesen werden ( $\alpha$ -Pinen, Nozière und Barnes (1998)). Aufgrund fehlender experimenteller Nachweise von höheren Peroxyacylnitraten ist ihre Bedeutung als Abbauprodukt fraglich. Im Gegensatz dazu wurden von Spittler (2001) zwei der im Limonen-Abbaumechanismus vorhergesagten organische Nitate ( $\text{LIMANO}_3$ ,  $\text{LIMBNO}_3$ ) synthetisiert und in durchgeführten Limonenoxidationsexperimenten an der EUPHORE Atmosphärensimulationskammer spezifisch über Gaschromatografie nachgewiesen. Die Summe aller primär gebildeten Nitate wurde mittels Fourier-Transform-Infrarotspektrometrie (FTIR) bestimmt. Daher wurden die auf Spittlers Untersuchungen basierenden Ausbeuten organischer Nitate des MCM-Modells nicht angetastet.

Obwohl durch die Verringerung des Stickstoffreservoirs der Anteil der Radikalabbruchreaktionen reduziert wird, wird die  $\text{HO}_2$ -Konzentration im Modell S1 und somit auch die OH-Recycling über die Reaktion  $\text{HO}_2 + \text{NO}$  weiter unterschätzt.

***Erhöhung der OH-Produktion durch Vorgabe der HO<sub>2</sub>-Konzentration (Modell S2):***

Schreibt man dem Modell S1 die gemessene HO<sub>2</sub>-Konzentration als festgelegte Größe vor (Modell S2), wird die gemessene OH-Konzentration vom Modell besser beschrieben. Durch die erhöhte OH-Konzentration werden auch Stickstoff enthaltende Substanzen schneller abgebaut und so die Minima im modellierten NO<sub>2</sub> weiter leicht reduziert. Ein möglicher Grund, warum die modellierte OH-Konzentration noch unter den vom LIF gemessenen Werten liegt, ist die starke Überschätzung von RO<sub>2</sub> im Modell S2. Wäre die modellierte RO<sub>2</sub>-Konzentration und somit auch die modellierte RO<sub>2</sub>-Interferenz geringer, würde die dem Modell aufgeprägte HO<sub>2</sub>-Konzentration weniger stark nach unten korrigiert werden (Gleichung 6.4). Der höhere Anteil von HO<sub>2</sub> an der Modellgröße HO<sub>2</sub>\* hätte eine weitere Erhöhung der OH-Konzentration zur Folge.

***Zusammenfassung***

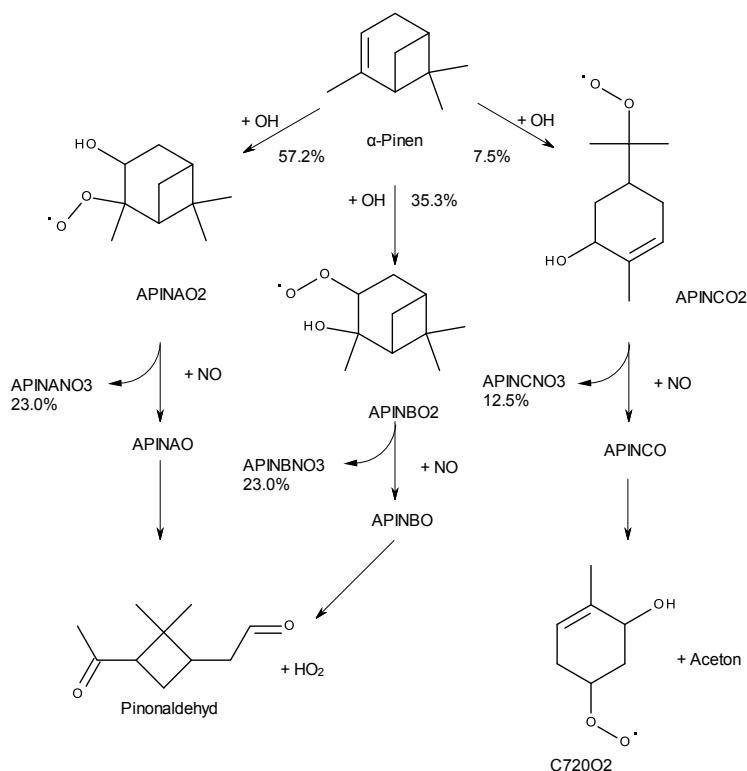
Die wichtigsten Ergebnisse aus dem Vergleich der gemessenen Zeitreihen des Limonenexperiments mit den MCM-Simulationsrechnungen sind:

- die gemessene OH-Lebensdauer wird vom MCM-Basismodell um bis zu Faktor 3 überschätzt, OH und HO<sub>2</sub> werden vom Modell unterschätzt, die gemessene RO<sub>2</sub>-Konzentration jedoch stark überschätzt
- die Zeitverläufe und das Konzentrationslevel der gemessenen Stickoxide werden vom MCM-Modell sehr schlecht beschrieben
- die zur Anpassung von k(OH) benötigte starke Reduktion der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen der Primärprodukte mit OH sowie die starke Überschätzung der gemessenen RO<sub>2</sub>-Konzentration im Modell geben einen deutlichen Hinweis auf inkorrekte Ausbeuten der Limonen-Primärprodukte
- durch die Anpassung des modellierten k(OH) wird die Modellbeschreibung der OH-Konzentration signifikant verbessert, HO<sub>2</sub> wird weiterhin vom Modell unterschätzt
- die Unterdrückung der Bildung von höheren Peroxyacylnitraten im Modell führt zu einer deutlichen Verbesserung der modellierten Zeitverläufe von NO und NO<sub>2</sub>
- durch Aufprägen des gemessenen HO<sub>2</sub> kann die Beschreibung der gemessenen OH-, NO- und NO<sub>2</sub>-Konzentration durch das Modell weiter verbessert werden



## 6.6 $\alpha$ -Pinen

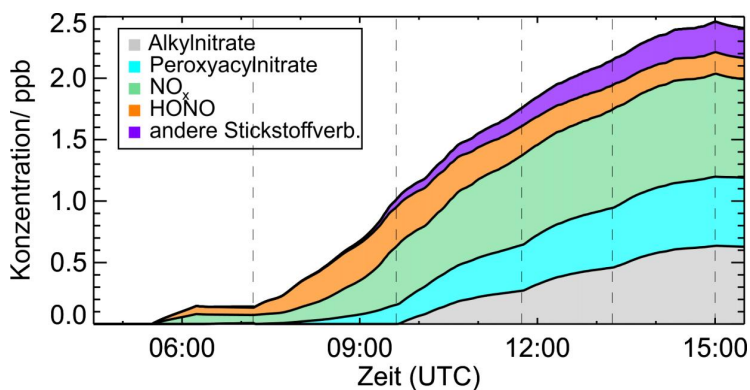
$\alpha$ -Pinen gehört wie  $\beta$ -Pinen zur Gruppe der bicyclischen Terpene. Der photochemische Abbau von  $\alpha$ -Pinen im MCM erfolgt über drei Reaktionspfade (Abbildung 47). Die den Abbau dominierenden Additionen von OH an die endocyclische Doppelbindung führen zur Bildung von Pinonaldehyd und  $\text{HO}_2$ . Analog zu  $\beta$ -Pinen wird über einen dritten Reaktionspfad das  $\text{RO}_2$ -Radikal C720O2 sowie Aceton gebildet. Wie bei den beiden anderen untersuchten Terpenen stellt die Nitratbildung (APINANO3, APINBNO3, APINCNO3) auch bei  $\alpha$ -Pinen die Möglichkeit zum Aufbau eines signifikanten Stickstoffreservoirs dar.



**Abbildung 47: MCM für die Oxidation von  $\alpha$ -Pinen mit OH. Die Reaktionspfade der Reaktionen von APINAO2, APINBO2 und APINCO2 mit  $\text{HO}_2$ - und  $\text{RO}_2$ -Radikalen werden aus Gründen der Vereinfachung nicht dargestellt.**

Die gemessenen und modellierten atmosphärischen Schlüsselparameter für das  $\alpha$ -Pinen-Oxidationsexperiment vom 30.08.2012 sind in Abbildung 49 dargestellt. Das Modell S0 zeigt die Simulation des Experiments mit dem unmodifizierten MCM 3.2. Der MCM ist in der Lage den gemessenen Abfall der  $\alpha$ -Pinen-Konzentration gut zu beschreiben. Der Vergleich des gemessenen und modellierten  $k(\text{OH})$  zeigt, dass  $k(\text{OH})$  wie bei den beiden anderen Terpenen vom Modell überschätzt wird. Auch für  $\alpha$ -Pinen wird die OH-Destruktion im Modell als zu hoch vorhergesagt. Sowohl das modellierte OH als auch  $\text{HO}_2$  weichen in der VOC-Phase des Experiments um bis zu Faktor 2 von den gemessenen Konzentrationen ab. Die  $\text{HO}_2$ -Konzentration

und somit auch die OH-Produktion werden in der Simulation S0 unterschätzt. Die modellierte  $\text{RO}_2$ -Konzentration wird bis auf den Zeitpunkt direkt nach der ersten Zugabe von  $\alpha$ -Pinen sehr gut vom Basismodell S0 abgebildet. Im Gegensatz zu Limonen wird der Verlauf der NO- und  $\text{NO}_2$ -Konzentration während des gesamten Experiments sehr gut wiedergegeben. Vergleicht man die in Abbildung 48 dargestellte Übersicht aller vom Modell S0 berechneten Stickstoff enthaltenden Substanzen für das  $\alpha$ -Pinenexperiment mit der in Abschnitt 6.5 gezeigten Übersicht für Limonen, stellt man fest, dass im MCM-Modell von  $\alpha$ -Pinen die Bildung von Peroxyacetylnitraten eine viel geringere Rolle spielt. Ungefähr 66% der gebildeten Peroxyacetylnitrate entfallen allein auf PAN (Peroxyacetylnitrat). Der Anteil der beim  $\alpha$ -Pinen-Abbau im MCM vorhergesagten Alkylnitrate ist vergleichbar mit dem Anteil im Limonen-Oxidationsexperiment. Die gemäß MCM berechneten Konzentrationen von Formaldehyd und Aceton aus  $\alpha$ -Pinen liegen leicht über den Messwerten. Die Abweichungen sind jedoch sehr gering.

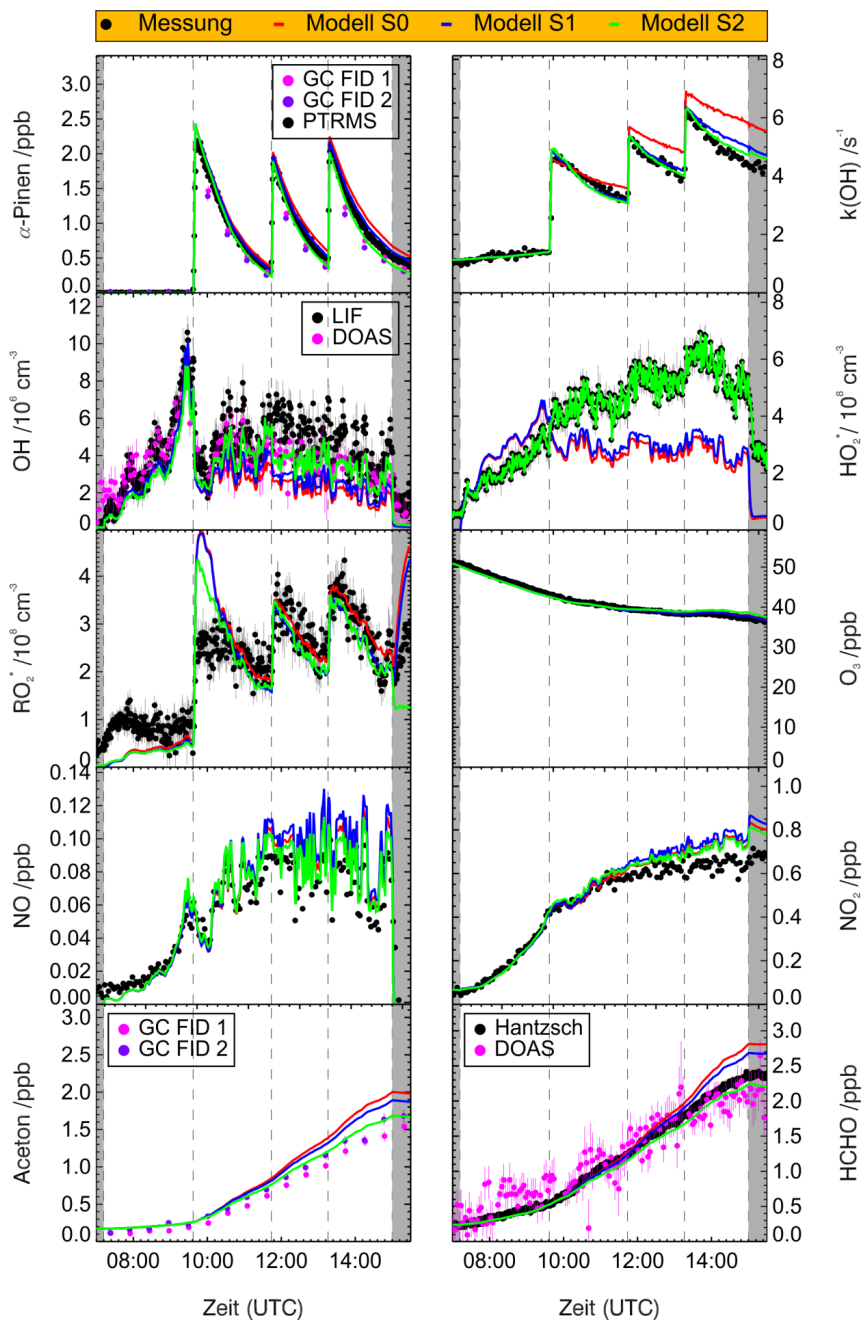


**Abbildung 48: Übersicht aller vom Modell S0 berechneten Stickstoffverbindungen für das VOC-Oxidationsexperiment vom 30.08.2012**

Wie auch bei den Modellbetrachtungen des  $\beta$ -Pinen- und Limonenexperiments wird für  $\alpha$ -Pinen in zwei Modellsimulationen der Einfluss einer Erniedrigung der OH-Destruktion sowie einer Erhöhung der OH-Produktion auf das Modellergebnis untersucht. Dazu wurden folgende Änderungen am Basismodell S0 vorgenommen und diskutiert:

1. die Reduzierung der Reaktionskonstanten der im Modell enthaltenen Verbindungen mit OH (**Modellsimulation S1**),
2. die Erhöhung der OH-Produktion durch Vorgabe der  $\text{HO}_2$ -Konzentration im modifizierten MCM-Modell S1(**Modellsimulation S2**).

Die Modellsimulationen S1, S2 sind in Abbildung 49 zusammen mit dem MCM-Basismodell S0 dargestellt.

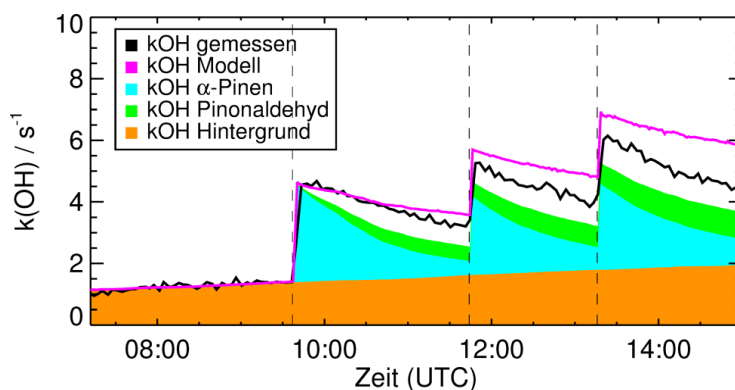


**Abbildung 49:** VOC-Oxidationsexperiment vom 30.08.2012 zum Abbau von  $\alpha$ -Pinen, modelliert mit dem MCM-Modell S0, dem Modell S1 (Geschwindigkeitskonstanten der OH-Reaktion der Abbauprodukte um Faktor 2 verringert) sowie dem Modell S2 (Modell S1 mit vorgeschriebenem HO<sub>2</sub>)

***k(OH)-Anpassung durch Reduzierung der Reaktionskonstanten (Modell S1):***

Um den Zeitverlauf der Messung besser zu beschreiben, wurden die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen aller  $\alpha$ -Pinen-Primärprodukte mit OH um den Faktor 2 reduziert. Der Vergleich der Modellsimulation S1 mit dem Basismodell S0 sowie den gemessenen Zeitreihen zeigt, dass die gemessene OH-Reaktivität durch die Erniedrigung der Geschwindigkeitskonstanten in der Tat besser vom Modell getroffen wird. Jedoch hat die niedrigere modellierte OH-Reaktivität nur einen geringen Einfluss auf andere Modellparameter wie die OH- und HO<sub>2</sub>-Konzentrationen. Das gemessene HO<sub>2</sub> und OH werden weiterhin stark unterschätzt.

Pinonaldehyd wurde für die Anpassung von  $k(\text{OH})$  ebenfalls in seiner Geschwindigkeitskonstanten reduziert, obwohl die Geschwindigkeitskonstante in zahlreichen kinetischen Studien bestimmt wurde und laut IUPAC-Empfehlung (IUPAC, 2012b) eine Fehlergrenze von  $\pm 10\%$  aufweist. Dies ist ein Hinweis darauf, dass wahrscheinlich eine zu hohe Pinonaldehydausbeute im MCM-Modell der Grund für die schlechte Beschreibung des gemessenen  $k(\text{OH})$  während des Experiments ist. Untersuchungen von Hatakeyama et al. (1991), Eddingsaas et al. (2012) und Nozière et al. (1999) haben gezeigt, dass unter Stickoxid armen Bedingungen durchschnittlich geringere Pinonaldehydausbeuten bestimmt werden (3-37%) als unter Stickoxid reichen Bedingungen (28-87%) (Arey et al., 1990; Hakola et al., 1994; Hatakeyama et al., 1991; Nozière et al., 1999; Wisthaler et al., 2001). Im MCM 3.2 führt, unter Vernachlässigung der durch RO<sub>2</sub>+HO<sub>2</sub>- und RO<sub>2</sub>+RO<sub>2</sub>-Reaktionen gebildeten stabilen Produkte, die Reaktion von 92.5% der bei der Reaktion  $\alpha$ -Pinen + OH gebildeten Hydroxyperoxyradikale mit NO zur Bildung von Pinonaldehyd bzw. organischen Nitraten. Die dominierende Rolle von Pinonaldehyd als Hauptabbauprodukt wird auch am Anteil von Pinonaldehyd am modellierten  $k(\text{OH})$  sichtbar (siehe Abbildung 50).

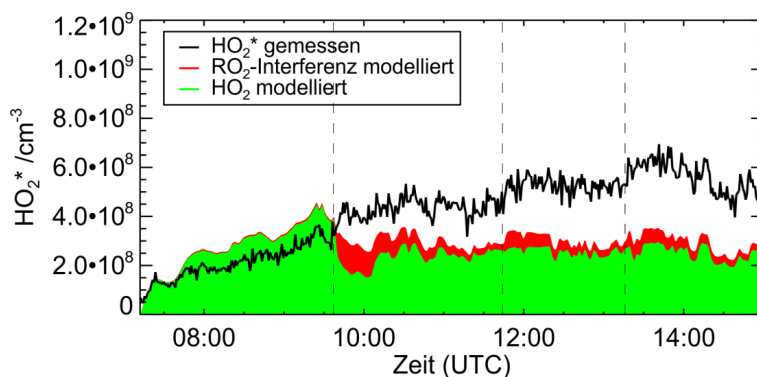


**Abbildung 50:** Zusammensetzung der Beiträge zur modellierten OH-Reaktivität für das unmodifizierte MCM-Modell S0 von  $\alpha$ -Pinen

Circa 70% des modellierten  $k(\text{OH})$  kann während der VOC-Phase des Experimentes mit den OH-Reaktionen der vorhergehenden Nullluftphase des Versuchs ( $\text{OH}+\text{Y}$ ,  $\text{OH}+\text{Aceton}$ ,  $\text{OH}+\text{Formaldehyd}$ ,  $\text{OH}+\text{Acetaldehyd}$ ,  $\text{OH}+\text{NO}$ ,  $\text{OH}+\text{NO}_2$ ,  $\text{OH}+\text{O}_3$ ,  $\text{OH}+\text{HONO}$ ,  $\text{OH}+\text{HO}_2$ ) sowie den Reaktionen von  $\alpha$ -Pinen und Pinonaldehyd mit OH beschrieben werden. Die übrigen 30% des modellierten  $k(\text{OH})$  verteilen sich auf die Reaktionen von 40 weiteren Spezies mit OH mit Anteilen von 2.0-0.5% an der modellierten Gesamtreaktivität. Daran zeigt sich der große Einfluss der Pinonaldehydausbeute im Modell auf die modellierte OH-Reaktivität. Würde man auf eine Reduktion der Geschwindigkeitskonstanten von Pinonaldehyd verzichten, müssten die Geschwindigkeitskonstanten aller weiteren Primärprodukte um mehr als Faktor 10 reduziert werden, eine, wie im Kapitel 6.4 für  $\beta$ -Pinen diskutiert, unwahrscheinliche Annahme. Aufgrund der großen Spannweite der in der Literatur angegebenen Pinonaldehydausbeuten unter verschiedenen Versuchsbedingungen wurde im modifizierten MCM-Modell S1 auf eine Anpassung der Ausbeute verzichtet und  $k(\text{OH})$  nur über die relative Änderung der Geschwindigkeitskonstanten an die gemessenen Daten angepasst. Ein mit dem von Vereecken und Peeters (2012) publizierten Mechanismus für  $\beta$ -Pinen vergleichbares alternatives Boxmodell existiert auch für  $\alpha$ -Pinen. Basierend auf quantenchemischen Rechnungen werden von Capouet et al. (2004) und Vereecken et al. (2007) in ihrem Boxmodell weitere Reaktionspfade beim Abbau von  $\alpha$ -Pinen vorhergesagt und im BOREAM Modell implementiert. Das BOREAM-Modell stand jedoch für Vergleiche mit dem MCM nicht zur Verfügung.

### ***Erhöhung der OH-Produktion durch Vorgabe der $\text{HO}_2$ -Konzentration (Modell S2):***

Prägt man dem Modell S1 die gemessene  $\text{HO}_2$ -Konzentration als Parameter auf, wird die gemessene OH-Konzentration vom Modell besser wiedergegeben. Die Auftragung der verschiedenen Anteile des Modellparameters  $\text{HO}_2^*$  für das an die gemessenen  $k(\text{OH})$ -Werte angepasste Modell S1 zeigt einen geringeren Einfluss der  $\text{RO}_2$ -Interferenz im Vergleich zum Limonenexperiment für den Versuchsabschnitt direkt nach der Zugabe von  $\alpha$ -Pinen (siehe Abbildung 51). Der Grund hierfür ist die bessere Übereinstimmung der über das MCM-Modell von  $\alpha$ -Pinen berechneten  $\text{RO}_2$ -Konzentration mit den gemessenen Daten und als Folge eine bessere Beschreibung der über das Modell berechneten  $\text{RO}_2$ -Interferenz des  $\text{HO}_2$ -Kanals des LIF-Instruments. Im Modell S2 führt die erhöhte OH-Konzentration allgemein zu einem erhöhten Gesamtumsatz von  $\alpha$ -Pinen und seinen Abbauprodukten mit OH, erkennbar an dem schnelleren Absinken von  $k(\text{OH})$  im Modell S2 sowie einem schnelleren Abbau des injizierten  $\alpha$ -Pins. Die Übereinstimmung zwischen modellierten und gemessenen  $k(\text{OH})$  wird damit weiter verbessert. Außerdem werden im Vergleich zu Modell S1 und S0 Aceton und Formaldehyd schneller umgesetzt. Die modellierte Aceton- und Formaldehydkonzentration im Modell S2 stimmt damit besser mit den vom GC- und dem Hantzsch-Instrument gemessenen Daten überein.



**Abbildung 51: Anteile von  $\text{HO}_2$  und  $\text{RO}_2$  am Modellparameter  $\text{HO}_2^*$  für die Simulation des  $\alpha$ -Pinen-Experiments mit dem angepassten MCM-Modell S1**

Die Simulation S2 hat gezeigt, dass bei vorgeschriebener  $\text{HO}_2$ -Konzentration das Modell in der Lage ist die gemessene OH-Konzentration gut zu beschreiben. Neben einer  $\text{HO}_2$ -Primärquelle gibt es noch weitere Möglichkeiten die OH-Produktion im MCM-Modell zu erhöhen. Die OH-Konzentration kann auch über eine zusätzliche OH-Primärquelle oder über eine verstärkte OH-Recyclierung erhöht werden. Diese zwei zusätzlichen Wege sollen im Folgenden auf ihre Anwendbarkeit hin untersucht und mit Simulation S2 verglichen werden.

In Abbildung 52 wurde die OH-Konzentration im Modell zusätzlich über die zwei weiteren beschriebenen Wege an die Messung angepasst. Dazu wurden folgende Veränderungen am Modell S1 vorgenommen:

1. die Erhöhung der OH-Produktion durch Vorgabe der OH-Konzentration im modifizierten MCM-Modell S1 (**Modellsimulation S3**),
2. die Erhöhung der OH-Recyclierung durch Einführung einer NO analogen Spezies X im modifizierten MCM-Modell S1 (**Modellsimulation S4**).

***Erhöhung der OH-Produktion durch Vorgabe der OH-Konzentration (Modell S3):***

Zur Simulation einer OH-Primärquelle wurde dem Modell S1 die vom DOAS-Instrument ermittelte OH-Konzentration als feste Randbedingung vorgegeben. Die Vorgabe der OH-Konzentration führt dazu, dass das gemessene  $k(\text{OH})$  von der Modellsimulation S3 leicht unterschätzt wird. Die OH-Primärquelle führt zu keiner Erhöhung der  $\text{HO}_2$ -Konzentration im Modell. Das gemessene  $\text{HO}_2$  wird weiterhin um ca. Faktor 2 vom Modell unterschätzt. Die starke Überschätzung der  $\text{RO}_2$ -Konzentration zu Beginn der VOC-Phase im Modelllauf S3 ist bedingt durch die Interpolation der DOAS-Daten. Direkt nach der ersten Injektion von  $\alpha$ -Pinen weisen die DOAS-Daten eine ca. 20-minütige Lücke auf. Die interpolierten Daten geben das durch die VOC-Injektion entstehende Minimum in der OH-Konzentration deshalb nicht richtig wieder. Zum Zeitpunkt der zweiten und dritten Zugabe von  $\alpha$ -Pinen stimmen die gemessene und modellierte  $\text{RO}_2$ -Konzentration gut überein. Alle weiteren modellierten Größen bleiben vom Aufprägen der OH-Konzentration im Modell nahezu unbeeinflusst.

***Erhöhung der OH-Recyclierung durch Einführung einer NO analogen Spezies X***

Der dritte Erklärungsansatz für die Diskrepanz der modellierten OH-Konzentration zur experimentellen Beobachtung ist die Existenz von bisher unbekannten OH-Recyclierungsprozessen beim photochemischen Terpenabbau, ähnlich denen des Isoprenabbaus (Fuchs et al., 2013; Paulot et al., 2009; Peeters und Muller, 2010). Eine erhöhte OH-Recyclierung kann, wie von Hofzumahaus et al. (2009) vorgeschlagen, durch die Einführung einer hypothetischen Verbindung X im Modell simuliert werden. Bei der Verbindung X handelt es sich um ein NO analoges Reduktionsmittel.  $\text{RO}_2$ -Radikale werden durch die Reaktion mit X zu Alkoxyradikalen reduziert und  $\text{HO}_2$ -Radikale zu OH umgesetzt. Im Gegensatz zur Reaktion mit NO wird bei der Reaktion von  $\text{RO}_2$  und  $\text{HO}_2$  mit X kein Ozon gebildet. Im MCM wurde für  $\text{HO}_2$  und jedes  $\text{RO}_2$ -Radikal die Reaktion mit X als weiterer Reaktionspfad eingeführt. Als Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion mit X wurde die Reaktionskonstante der analogen Reaktion von  $\text{HO}_2$  und  $\text{RO}_2$  mit NO festgelegt. Um in der VOC-Phase des Versuchs die gemessene OH-Konzentration gut im Modell wiederzugeben, wurde eine Quellstärke von 100 ppt X pro Stunde angenommen. Die erhöhte OH-Recyclierung führt im Modell nicht zu einer besseren Beschreibung der gemessenen  $\text{HO}_2$ -Konzentration. Der Grund hierfür ist die Kompensation der erhöhten  $\text{HO}_2$ -Produktion über X durch die zeitgleich erhöhte  $\text{HO}_2$ -Destruktion. Die  $\text{RO}_2$ -Konzentration wird im Gegensatz zu Modell S2 und S3 leicht unterschätzt. Die modellierten Konzentrationen der Stickoxide sowie von Aceton und Formaldehyd liegen im Modell S4 deutlich über den gemessenen Konzentrationen. Die Einführung des Reaktionspfads  $\text{RO}_2 + \text{X}$  führt zu einer verminderten Bildung organischer Nitrate im Modell und somit zu einer erhöhten Konzentration der Stickoxide. Da  $\text{RO}_2$ -Radikale im Modell S4 sowohl von NO als auch von X zu Alkoxyradikalen reduziert werden, wird die Bildung von Formaldehyd und Aceton aus Alkoxyradikalen beschleunigt.

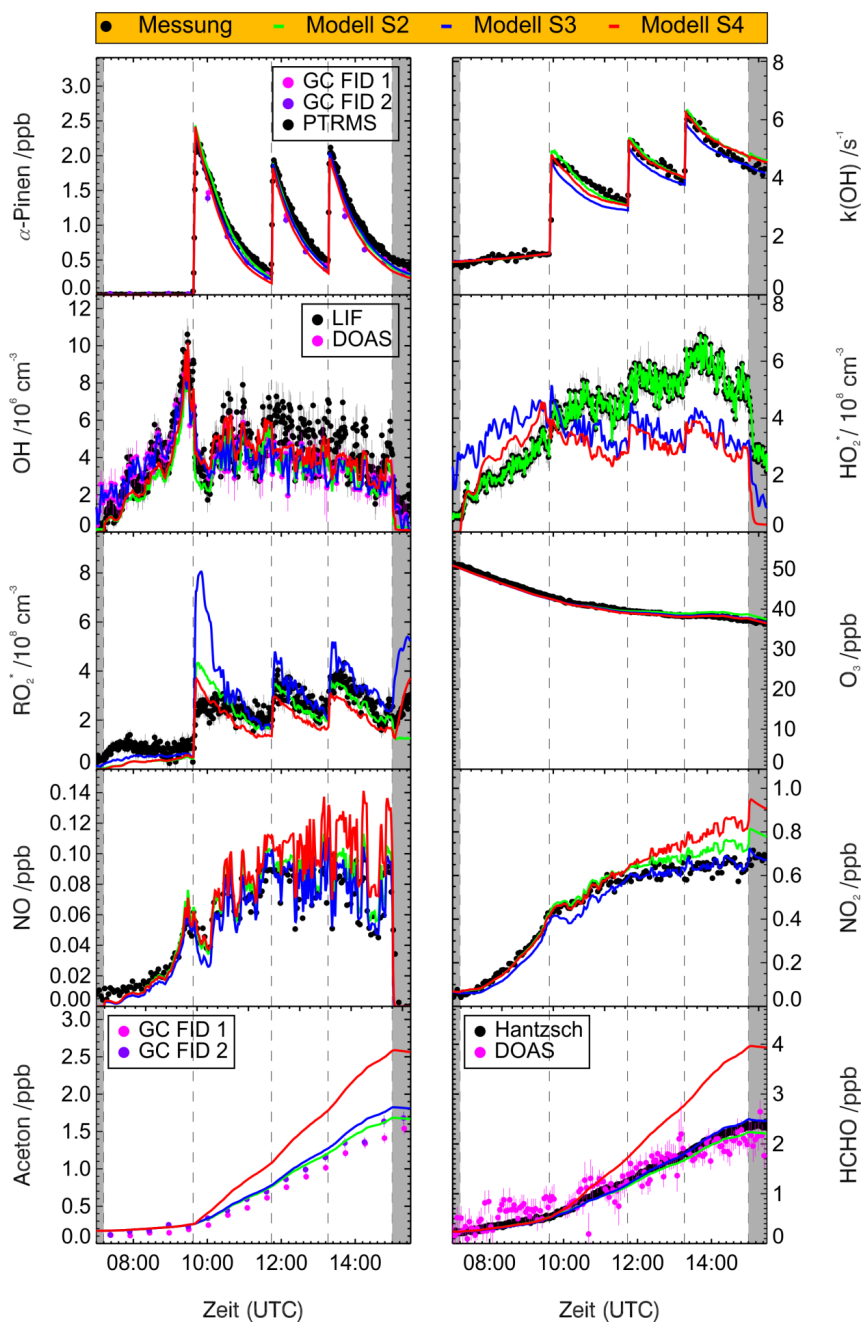


Abbildung 52: VOC-Oxidationsexperiment vom 30.08.2012 zum Abbau von  $\alpha$ -Pinen, modelliert mit dem modifizierten MCM-Modell S1 unter Annahme einer HO<sub>2</sub>-Primärquelle (Modell S2), einer OH-Primärquelle (Modell S3) sowie einer zusätzlichen OH-Recycling (Modell S4)



**Zusammenfassung**

Durch den Vergleich der gemessenen Zeitreihen des  $\alpha$ -Pinen-Experiments mit den MCM-Simulationsrechnungen konnten folgende Erkenntnisse gewonnen werden:

- die gemessene OH-Lebensdauer wird vom MCM-Basismodell leicht überschätzt, die OH- und HO<sub>2</sub>-Konzentration werden im Modell als zu niedrig angenommen
- analog zu Limonen und  $\beta$ -Pinen geben die zur k(OH)-Anpassung benötigte Reduktion der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion der Primärprodukte mit OH sowie ein Vergleich der im MCM angenommenen Produktausbeuten mit der Literatur einen Hinweis darauf, dass inkorrekte Produktausbeuten im MCM der Grund für die Überschätzung des gemessenen k(OH) durch das Modell sind
- ein Vergleich mehrerer Möglichkeiten zur Erhöhung der OH-Produktion hat gezeigt, dass nur die Annahme einer zusätzlichen HO<sub>2</sub>-Quelle im MCM-Modell zu einer konsistenten Beschreibung aller im Experiment gemessenen Radikalkonzentrationen führt
- durch Annahme einer erhöhten OH-Recyclierung oder einer zusätzlichen OH-Quelle kann die Beschreibung der gemessenen HO<sub>2</sub>-Konzentration durch das Modell nicht verbessert werden
- anhand der Modelluntersuchungen muss von einer fehlenden HO<sub>2</sub>-Primärquelle im photochemischen Abbau von  $\alpha$ -Pinen ausgegangen werden

## 6.7 Zusammenfassung der Ergebnisse der MCM-Simulationsrechnungen

Der Vergleich der gemessenen Zeitreihen atmosphärischer Spurengase mit den MCM-Simulationsrechnungen ergab für die untersuchten Terpenoide, dass die Kammerexperimente mit MBO deutlich besser vom MCM wiedergegeben werden als die Versuche mit den Monoterpenen. Das MCM-Modell von MBO ist in der Lage während des Experiments alle gemessenen Daten gut abzubilden. Alle Abweichungen zwischen gemessenen und modellierten Konzentrationen liegen innerhalb der Absolutgenauigkeit der verwendeten Messgeräte.

Im Gegensatz dazu werden für die Monoterpene Abweichungen zwischen Modell und Messung beobachtet, die sich nicht durch Messunsicherheiten erklären lassen. Das gemessene  $k(\text{OH})$  und damit die OH-Destruktion wird vom MCM jeweils nach der VOC-Injektion zunehmend für alle drei Monoterpene überschätzt. Die für  $\beta$ -Pinen durchgeführte Modellstudie zur Anpassung der OH-Destruktion zeigt, dass weder über einen zusätzlichen Verlustterm für die gebildeten Primärprodukte noch über eine Reduktion der Geschwindigkeitskonstanten der Primärprodukte die OH-Destruktion plausibel reduziert werden kann. Diese Beobachtung sowie die Abweichung der im MCM festgesetzten Produktausbeuten von der Literatur zeigen, dass wahrscheinlich neben den im MCM angenommenen Produkten weitere Produktspezies bei der Oxidation von Monoterpenen mit OH gebildet werden. Ein daraufhin getestetes Alternativmodell für  $\beta$ -Pinen war unter Annahme eines modifizierten Produktspektrums in der Lage sowohl das gemessene  $k(\text{OH})$  als auch die gemessenen Konzentrationen von Nopinon und Aceton nahezu ideal wiederzugeben.

Neben der Abweichung von  $k(\text{OH})$  werden in den Monoterpen-Oxidationsexperimenten signifikante Abweichungen der modellierten  $\text{HO}_2$ - und OH-Konzentration von den Messungen beobachtet. Sowohl die gemessene  $\text{HO}_2$ - als auch die gemessene OH-Konzentration werden vom MCM um bis zu Faktor 3 unterschätzt. Eine Anpassung des modellierten  $k(\text{OH})$  an die Messungen führt nicht zu einer deutlichen Verbesserung der Übereinstimmung zwischen Modell und Messung. Die OH- und  $\text{HO}_2$ -Konzentration werden weiterhin vom Modell unterschätzt. Wird dem Modell die gemessene  $\text{HO}_2$ -Konzentration aufgeprägt, gibt das MCM-Modell die gemessene OH-Konzentration sehr gut wieder. In einer Sensitivitätsstudie wurde für  $\alpha$ -Pinen gezeigt, dass nur die Annahme einer  $\text{HO}_2$ -Primärquelle zu einer zufriedenstellenden Modellbeschreibung der gemessenen OH- und  $\text{HO}_2$ -Konzentration führt. Eine OH-Primärquelle oder eine erhöhte OH-Recyclingung führen nicht zu einer ausreichenden Erhöhung der  $\text{HO}_2$ -Konzentration im Modell. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der Monoterpene kann man davon ausgehen, dass die in der Sensitivitätsstudie von  $\alpha$ -Pinen gemachte Beobachtung auch auf den Abbau von  $\beta$ -Pinen und Limonen übertragbar ist. Der Vergleich der MCM-Simulationen der Monoterpene mit den experimentellen Daten gibt damit einen deutlichen Hinweis auf fehlende  $\text{HO}_2$ -Quellen im photochemischen Abbau von Monoterpenen mit OH.

## 6.8 Entwicklung eines Boxmodells für den photochemischen Abbau von Myrcen

Im Vergleich zu den anderen drei untersuchten Monoterpenen handelt es sich bei Myrcen um die am wenigsten gut charakterisierte Verbindung, die aber mit einer geschätzten jährlichen Emissionsrate von 8.7 Tg/yr (Guenther et al., 2012) einen signifikanten Beitrag an den weltweiten Monoterpenemissionen hat. Zusammen mit Ocimen entfallen ca. 20% der globalen Monoterpenemissionen auf acyclische Monoterpene. Ein Oxidationsmechanismus für Myrcen ist in der aktuellen Version 3.2 des Master Chemical Mechanism nicht enthalten. Soweit bekannt, existiert kein atmosphärenchemischer Mechanismus, der den Abbau von Myrcen beschreibt. Um die an SAPHIR durchgeführten Myrcenoxidationsexperimente hinsichtlich ihrer Radikalchemie zu untersuchen, wurde deshalb selbstständig ein Mechanismus für die Anwendung in Boxmodellen entwickelt.

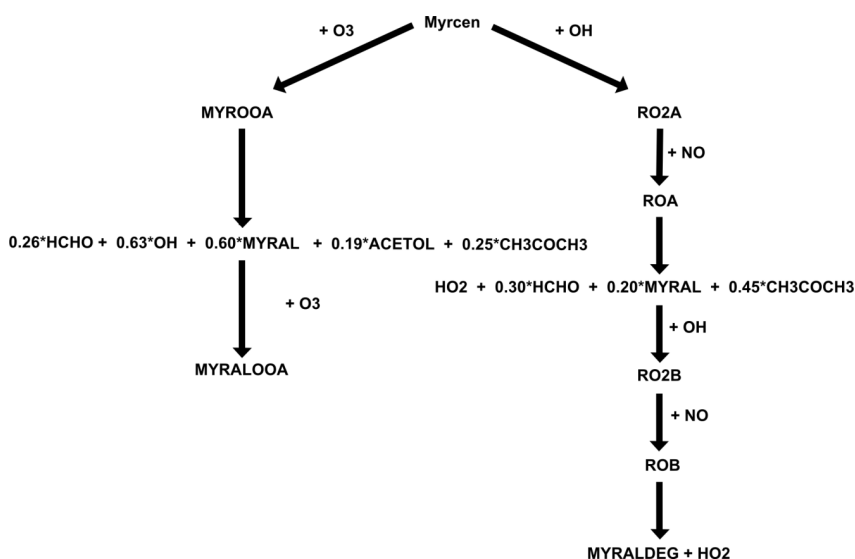
Den Ausgangspunkt für den Mechanismus bildete dabei eine Literaturrecherche zu Ausbeuten und Geschwindigkeitskonstanten von Myrcen-Abbauprodukten. Diese wurden zu einem reduzierten Reaktionsmechanismus zusammengefasst. In der Atmosphäre wird Myrcen sowohl durch OH und Ozon als auch  $\text{NO}_3$  abgebaut. Da keine Dunkelexperimente in SAPHIR durchgeführt wurden, beschränkt sich das entwickelte Modell auf den Abbau von Myrcen mit OH und Ozon in der beleuchteten Kammer. Die Reaktion von Myrcen mit  $\text{NO}_3$ -Radikalen wird nicht berücksichtigt.

Vereinfachend wurde davon ausgegangen, dass alle bei der Reaktion von Myrcen mit OH gebildeten  $\text{RO}_2$ -Radikale mit NO zu RO-Radikalen umgesetzt werden. Diese RO-Radikale reagieren mit  $\text{O}_2$  zu den stabilen Myrcen-Primärprodukten sowie  $\text{HO}_2$ . Umlagerungsreaktionen der  $\text{RO}_2$  und RO Radikale werden genauso wie die Reaktion von  $\text{RO}_2$ -Radikalen mit  $\text{RO}_2$  oder  $\text{HO}_2$  vernachlässigt. Für den Abbau der gebildeten Primärprodukte mit OH gelten die gleichen Annahmen. Da das entwickelte Myrcenbasismodell S0 als Zusatzmodul in den bestehenden MCM 3.2 integriert wurde, erfolgt der Abbau von im MCM enthaltenen Myrcen-Primärprodukten wie Formaldehyd, Aceton und 1-Hydroxy-2-propanone analog den im MCM enthaltenen Reaktionspfaden.

### ***Festlegung der Produktausbeuten im Modell***

Abbildung 53 gibt eine schematische Übersicht über alle im Modell S0 enthaltenen Reaktionspfade. Die durch die Oxidation von Myrcen mit OH und Ozon entstehenden Abbauprodukte sind mit ihrer angenommenen Ausbeute angegeben. Bei der Reaktion von Myrcen mit Ozon entstehen 4-Methylenhex-5-enal, Aceton, 1-Hydroxy-2-propanone (ACETOL) und Formaldehyd als stabile Produkte. Beim Zerfall der bei der Ozonolyse gebildeten Criegee-Radikale wird au-

ßerdem OH gebildet. Die OH-Ausbeute der Ozonolyse von Myrcen ist der Veröffentlichung von Aschmann et al. (2002) entnommen. Basierend auf vier Untersuchungen von Ruppert et al. (1999), Reissell et al. (1999), Orlando et al. (2000) und Reissell et al. (2002), mit beobachteten Acetonausbeuten von 21-29%, wurde die Acetonausbeute der Ozonolyse von Myrcen auf 25% festgelegt. Für die Ausbeute an Formaldehyd wurden 26% und für die Ausbeute an 1-Hydroxy-2-propanone 19% angenommen (Ruppert et al., 1999). Die Ausbeute von 4-Methylenhex-5-enal wurde in drei Publikationen (Böge et al., 2013; Reissell et al., 1999; Tillmann, 2008) mit Werten zwischen 55-70% angegeben und deshalb für das Boxmodell auf 60% festgesetzt. Übereinstimmend mit der Ozonolyse werden auch bei der Reaktion von Myrcen mit OH 4-Methylenhex-5-enal, Aceton und Formaldehyd gebildet. Basierend auf den Arbeiten von Reissell et al. (2002), Reissell et al. (1999) und Orlando et al. (2000) wurden Ausbeuten von 20% für 4-Methylenhex-5-enal, 45% für Aceton und 30% für Formaldehyd in das Boxmodell inkludiert. 4-Methylenhex-5-enal (MYRAL) wird im Modell mit OH weiter zu einem unreaktiven Abbauprodukt MYRALDEG umgesetzt.



**Abbildung 53: Schematischer Aufbau des Myrcen-Basismodells S0, basierend auf Literatur-recherchen zum atmosphärischen Abbau von Myrcen**

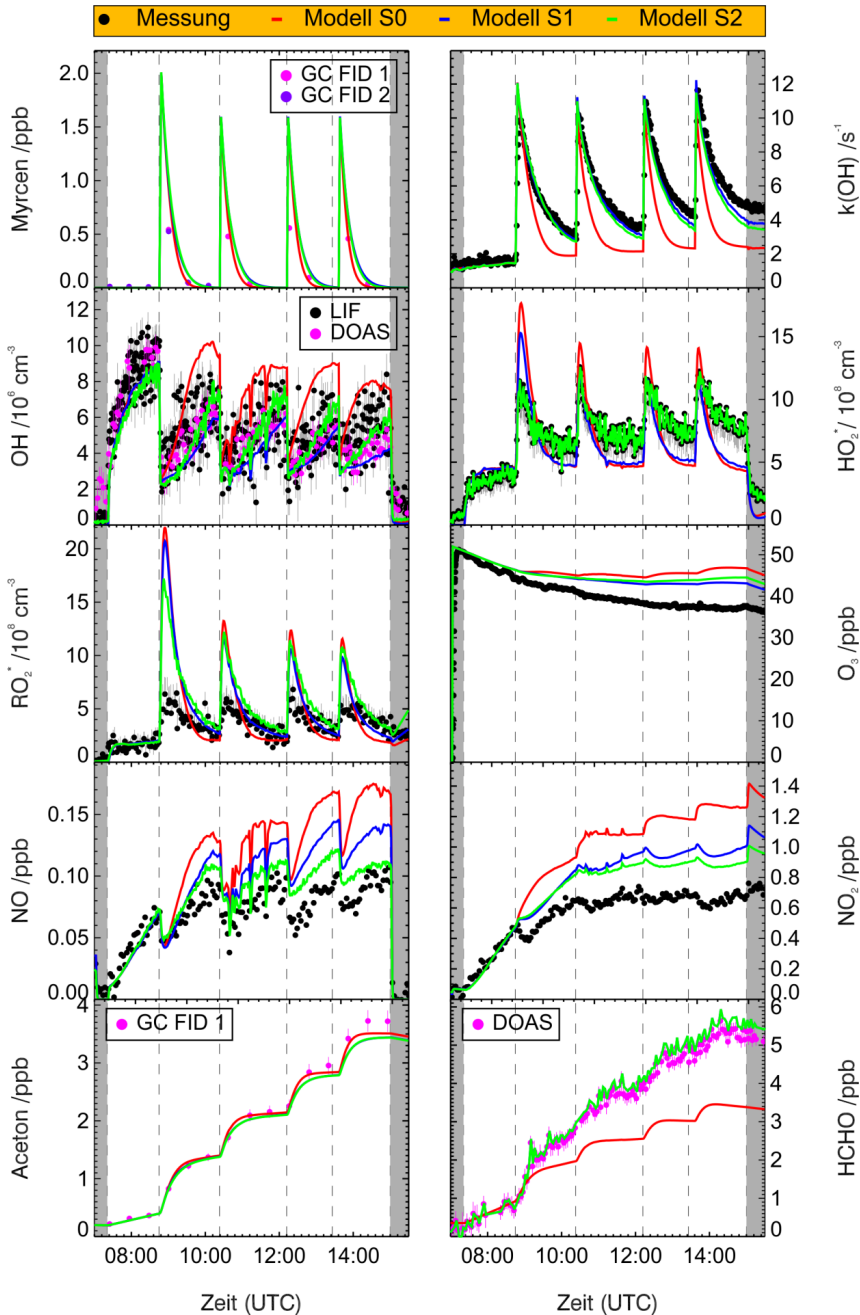
### ***Festlegung der Geschwindigkeitskonstanten im Modell***

Als Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Myrcen mit Ozon wurde die von Kim et al. (2010) bestimmte temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante verwendet ( $k=2.21 \times 10^{-15} \exp(-520/T)$ ). Aufgrund der guten Übereinstimmung mit der aus den  $k(\text{OH})$ - und VOC-Daten bestimmten Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion Myrcen + OH wird im Modell die von Atkinson et al. (1986) ermittelte Geschwindigkeitskonstante ( $k=2.1 \times 10^{-10}$ ) angenommen. Für die Geschwindigkeitskonstanten vom einzigen bekannten höhermolekularen

Myrcen-Abbauprodukt 4-Methylenhex-5-enal mit Ozon und OH wurden die von Baker et al. (2004) ermittelten Werte festgelegt ( $k=1.55 \times 10^{-10}$ ,  $k=1.46 \times 10^{-17}$ ). Die Geschwindigkeitskonstanten für die weiteren Abbauprodukte Aceton, Formaldehyd und 1-Hydroxy-2-propanone können dem MCM 3.2 entnommen werden. Analog zu den MCM-Modellen von  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen und Limonen wird für den Zerfall von Alkoxy- und Criegeeradikalen im Myrcenmodell die komplexe Geschwindigkeitskonstante KDEC aus dem MCM 3.2 verwendet. Die Geschwindigkeit der Reaktion aller  $RO_2$ -Radikale mit NO wird über die ebenfalls im MCM genutzte Geschwindigkeitskonstante  $KRO_2NO$  berechnet (MCM, 2012).

### ***Myrcenbasismodell S0***

Das Ergebnis der Simulation des Myrcen-Oxidationsexperiments vom 18.07.2013 mit dem im vorausgehenden Text beschriebenen Basis-Modell S0 ist in Abbildung 54 dargestellt. Der Vergleich des modellierten mit dem gemessenen  $k(OH)$  zeigt, dass die Injektionen vom Modell zwar gut wiedergegeben werden, aber im Laufe des Versuchs die modellierte OH-Reaktivität deutlich schneller abnimmt als gemessen. Der Grund hierfür ist, dass die von Myrcen bekannten Primärprodukte der OH-Reaktion nur etwa 30.5% des im Myrcen enthaltenen Kohlenstoffs wiedergeben. Da das gemessene  $k(OH)$  so stark unterschätzt wird, liegt die modellierte OH-Konzentration deutlich über den gemessenen Werten vom LIF- und DOAS-Instrument. Die vom Modell S0 vorhergesagte  $RO_2$ -Konzentration im Modell überschätzt die gemessenen Werte um das Doppelte. Die  $HO_2$ -Konzentration wird im Modell direkt nach jeder Injektion von Myrcen leicht überschätzt, die modellierte  $HO_2$ -Konzentration sinkt danach jedoch unter die gemessenen Werte. Sowohl die Konzentration von NO als auch  $NO_2$  werden um bis zu Faktor 2 vom Basismodell überschätzt. Mit den der Literatur entnommenen Angaben zur Acetonausbeute ist das Modell in der Lage die gemessene Acetonkonzentration im Experimentverlauf nahezu ideal wiederzugeben. Hingegen wird im Zeitintervall kurz nach der ersten Zugabe von Myrcen in die Atmosphärensimulationskammer die gemessene Konzentration von Formaldehyd im Modell unterschätzt. Nur ca. die ersten 30 Minuten der VOC-Phase werden gut wiedergegeben. Ein Grund für die schlechte Beschreibung von Formaldehyd im Modell ist die überschätzte OH-Konzentration, da bei einer zu hohen OH-Konzentration die Formaldehyddestruktion über die Reaktion  $HCHO + OH$  überschätzt wird. Weiterhin ist zu beachten, dass nach etwa 30 Minuten der VOC-Phase schon ca. 70% des injizierten Myrcens umgesetzt worden. Da das Primärprodukt des Myrcenabbaus MYRAL ähnlich schnell mit OH reagiert wie Myrcen, ist die OH-Reaktivität zu diesem Zeitpunkt schon von den Abbauprodukten des Myrcens bestimmt. Der vorgeschlagene Mechanismus beinhaltet jedoch nicht eine Formaldehydbildung aus Abbauprodukten von Myrcen, da hierzu bisher keine Untersuchungen vorliegen. Wahrscheinlich entsteht Formaldehyd sowohl aus Primär- als auch Sekundärprodukt im Myrcenabbau mit OH.



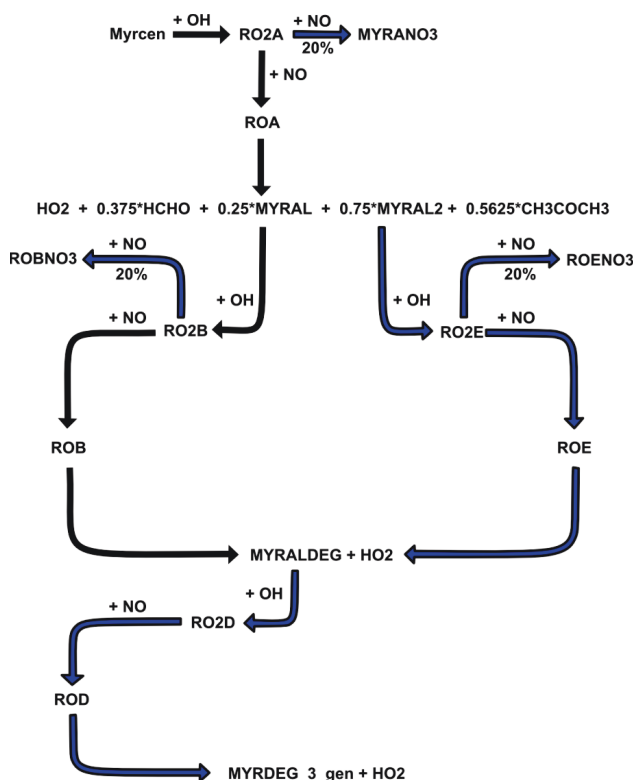
**Abbildung 54: VOC-Oxidationsexperiment vom 18.07.2013 zum Abbau von Myrcen, modelliert mit dem Myrcenbasismodell S0, dem ergänzten Myrcenmodell S1 (Bildung organischer Nitrats inkludiert und  $k(\text{OH})$  angepasst) sowie dem Myrcenmodell S1 mit aufgeprägtem  $\text{HO}_2$  (Modell S2)**

**Ergänzt *Myrcenmodell S1***

Da die im Modell enthaltenen Reaktionen von Substanzen mit OH nicht ausreichen um das gemessene  $k(\text{OH})$  zu beschreiben, musste das Modell S0 um weitere OH-Destruktionsterme ergänzt werden. Um in den folgenden Simulationen das gemessene  $k(\text{OH})$  besser zu beschreiben, wurden dazu das zusätzliche Myrcen-Primärprodukt MYRAL2 sowie das Sekundärprodukt MYRALDEG im Modell eingeführt. Beiden Produkten liegt keine Struktur zu Grunde. Es handelt sich nur um hypothetische Verbindungen, um fehlende unbekannte Primär- und Sekundärprodukte im Myrcenabbau zu simulieren. Als Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von MYRAL2 und MYRALDEG mit OH wurden  $7 \times 10^{-11}$  und  $5 \times 10^{-11}$  festgelegt. Vergleichbar mit anderen Terpenen weisen die Abbauprodukte ebenfalls keine deutlich niedrigeren Geschwindigkeitskonstanten auf als die Ausgangsverbindung (z. B.  $\alpha$ -Pinen  $k(\text{OH})(295\text{K}) = 5.33 \times 10^{-11}$ , Pinonaldehyd  $k(\text{OH})(295\text{K}) = 3.97 \times 10^{-11}$ ). Für die weiteren Modellrechnungen wurde zudem die gemessene Formaldehydkonzentration dem Modell aufgeprägt, um den Anteil des gemessenen Formaldehyds an der OH-Lebensdauer zu berücksichtigen. Weitere Informationen zum Modell können dem Anhang D entnommen werden.

Die Beobachtung, dass in der Simulation S0 sowohl NO als auch  $\text{NO}_2$  vom Modell stark überschätzt werden, zeigt das Fehlen von Stickstoff speichernden Verbindungen im vorgeschlagenen Myrcen-Mechanismus. Ein Hinweis auf die Bildung von Nitraten bei der Oxidation von Myrcen mit OH sind die beobachteten Minima im gemessenen Konzentrationsverlauf von NO jeweils direkt nach der Injektion von Myrcen in die Atmosphärensimulationskammer. Die vorhergehenden Simulationen von  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen und Limonen mit dem MCM 3.2 haben gezeigt, dass unter der Annahme von Nitratausbeuten von ca. 20% für die Reaktion  $\text{RO}_2 + \text{NO}$  der Verlauf von NO und  $\text{NO}_2$  in den Modellen gut wiedergegeben wird. Aus diesem Grund wurden die Bildung organischer Nitrats für Myrcen und die beiden Primärprodukte MYRAL und MYRAL2 als Reaktionspfad eingeführt. Da mit einer Nitrataubeute von 20% die Ausbeute aller anderen aus  $\text{RO}_2\text{A}$  gebildeten Primärprodukte sinken würde, wurden die Reaktionsausbeuten vom zweiten Reaktionspfad um 20% erhöht. Aufgrund der fraglichen Bedeutung von höhermolekularen Peroxyacylnitraten als Produkte des Terpenabbaus (Kapitel 6.5) wurde auf die Einführung von höhermolekularen Peroxyacylnitraten im Modell verzichtet. Durch die Integrierung aller im MCM enthaltenen Reaktionen für Aceton, Formaldehyd und Acetaldehyd berücksichtigt das Myrcenmodell jedoch die Bildung von Peroxyacetylnitrat, beispielsweise aus der Reaktion von Acetaldehyd mit OH.

Die diskutierten Änderungen im Reaktionsmechanismus von Myrcen sind in Abbildung 55 anschaulich zusammengefasst. Alle neu eingefügten Reaktionspfade sind mit blauen Pfeilen hervorgehoben.

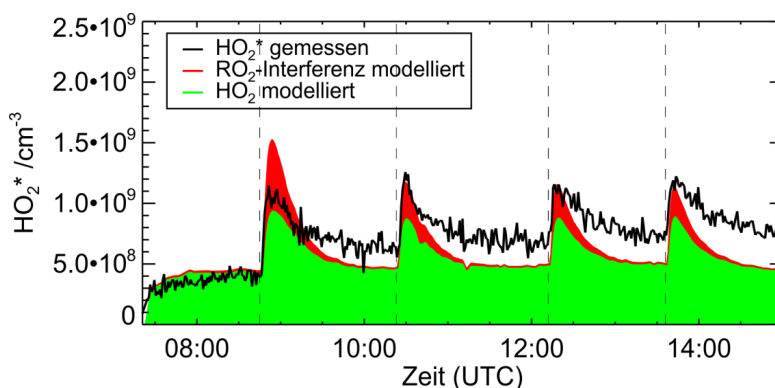


**Abbildung 55: Erweiterter Reaktionsmechanismus von Myrcen mit OH. Alle neu eingeführten Reaktionspfade sind mit blauen Pfeilen gekennzeichnet.**

Die Simulation des Myrcenexperiments mit dem ergänzten Boxmodell S1 ist in Abbildung 54 in blau dargestellt. Der Vergleich der modellierten inversen OH-Lebensdauer mit der Messung zeigt, dass durch die Einführung zusätzlicher OH-Reaktanten das Modell in der Lage ist  $k(\text{OH})$  besser zu beschreiben. Mit der erhöhten inversen OH-Lebensdauer im Modell wird gleichzeitig der berechnete Abbau von Myrcen verlangsamt. Die modellierte OH-Konzentration ist im Vergleich zur Simulation S0 auf die Hälfte abgesunken und liegt geringfügig unter der gemessenen Konzentration.  $\text{HO}_2$  wird vom Modell in der zweiten Hälfte der VOC-Phase nach jeder Myrceninjektion unterschätzt. Die modellierte  $\text{RO}_2$ -Konzentration liegt weiterhin um den Faktor 2 über der gemessenen Konzentration. Die in das Modell S1 eingeführte Bildung der organischen Nitrate MYRANO3, ROBNO3 und ROENO3 führen zu einem Absinken der modellierten NO und  $\text{NO}_2$ -Konzentration, weil über die Nitratbildung im Modellsystem dauerhaft NO gebunden wird. Auch der Verlauf der gemessenen Ozonkonzentration wird durch die Annahme einer Nitratbildung besser abgebildet. Die gemessene Acetonkonzentration wird weiterhin gut vom Modell wiedergegeben.



Übereinstimmend mit den MCM-Modellen der Terpene führt eine gute Beschreibung der OH-Destruktion im Modell nicht zu einer guten Wiedergabe der gemessenen Konzentrationen von OH und HO<sub>2</sub> durch das Modell. Nur direkt nach Zugabe von Myrcen stimmen das modellierte und gemessene HO<sub>2</sub> überein. Trägt man die Anteile der modellierten HO<sub>2</sub>-Konzentration und der modellierten RO<sub>2</sub>-Interferenz am Modellparameter HO<sub>2</sub>\* zusammen mit der gemessenen HO<sub>2</sub>-Konzentration gegen die Zeit auf, stellt man fest, dass die modellierte RO<sub>2</sub>-Interferenz der Grund für die gute Modellbeschreibung von HO<sub>2</sub> direkt nach Injektion von Myrcen ist (Abbildung 56). Da jedoch RO<sub>2</sub> vom Boxmodell um mehr als das Doppelte überschätzt wird, wird auch gleichzeitig analog Limonen die RO<sub>2</sub>-Interferenz im Modellparameter HO<sub>2</sub>\* um mehr als Faktor 2 überschätzt. Würde das gemessene RO<sub>2</sub> richtig vom Modell wiedergegeben werden, würde sich die modellierte RO<sub>2</sub>-Interferenz in HO<sub>2</sub>\* halbieren. Damit würde HO<sub>2</sub>\* nahezu während der gesamten VOC-Phase des Versuches unterschätzt werden.



**Abbildung 56: Anteile von HO<sub>2</sub> und RO<sub>2</sub> am Modellparameter HO<sub>2</sub>\* für die Simulation des Myrcen-Experiments mit dem angepassten Box-Modell S1**

Auch die für Myrcen bestimmte Konvertierungseffizienz im RO<sub>2</sub>-Kanal des LIF-Instruments zeigt, dass weniger RO<sub>2</sub>-Radikale im späteren Reaktionsverlauf zu HO<sub>2</sub> reduziert werden als vom Modell angenommen. Nur ca. 50% der bei der Reaktion von Myrcen mit einer definierten Menge OH produzierten RO<sub>2</sub>-Radikale werden in der RO<sub>2</sub>-Messzelle detektiert und reagieren somit mit NO zu HO<sub>2</sub>. Würde man für das Myrcenmodell annehmen, dass ebenfalls nur 50% aller RO<sub>2</sub> zu HO<sub>2</sub> reduziert werden, würde das modellierte HO<sub>2</sub> stärker unterschätzt werden. Die im Modell fehlenden Reaktionen von RO<sub>2</sub>-Radikalen mit RO<sub>2</sub>- oder HO<sub>2</sub>-Radikalen sowie fehlende Umlagerungsreaktionen von RO<sub>2</sub> und RO-Radikalen sorgen dafür, dass im Myrcen-boxmodell die maximale HO<sub>2</sub>-Produktion über die Reaktion RO<sub>2</sub> + NO angenommen wird.

Die Unterschätzung von  $\text{HO}_2$  in der Simulation von Myrcen mit dem selbstentwickelten Boxmodell gibt damit ähnlich der Modellsimulationen der drei anderen Terpene mit dem MCM 3.2 einen Hinweis auf das Fehlen von zusätzlichen  $\text{HO}_2$ -Quellen in den atmosphärenchemischen Modellen.

### ***Ergänzttes Myrcenmodell S1 mit aufgeprägter $\text{HO}_2$ -Konzentration***

Schreibt man dem Modell S1 die  $\text{HO}_2$ -Konzentration als feste Randbedingung vor (Modell S2), kann der Einfluss einer erhöhten  $\text{HO}_2$ -Produktion auf die anderen Modellparameter getestet werden. Der Verlauf der modellierten Myrcenkonzentration sowie von  $k(\text{OH})$  bleiben nahezu unbeeinflusst. Die modellierte OH-Konzentration steigt durch die Annahme einer erhöhten  $\text{HO}_2$ -Konzentration im Modell leicht an und stimmt sehr gut mit den Messdaten des LIF- und DOAS-Instruments überein. Nur direkt nach der ersten Injektion von Myrcen im Versuch wird die OH-Konzentration vom Modell leicht unterschätzt. Die Ursache dafür ist die besonders starke Überschätzung der  $\text{RO}_2$ -Konzentration nach der ersten VOC-Injektion. Durch die zu hoch angenommene  $\text{RO}_2$ -Interferenz wird das dem Modell aufgeprägte gemessene  $\text{HO}_2$  zu stark nach unten korrigiert (Gleichung 6.4 im Abschnitt 6.4) und so die modellierte OH-Konzentration nicht wesentlich erhöht.

Die Übereinstimmung der modellierten und gemessenen NO und  $\text{NO}_2$ -Konzentration wird im Modell S2 weiter verbessert. Da mehr NO mit  $\text{HO}_2$  zu OH und  $\text{NO}_2$  umgesetzt wird, sinkt die modellierte NO-Konzentration im Modell S2 ab. Allerdings wird  $\text{NO}_2$  weiterhin um 20% vom Modell überschätzt. Diese Beobachtung ist ein Anhaltspunkt dafür, dass beim Abbau von Myrcen trotz einer hohen angenommenen Nitratausbeute noch weitere organische Stickstoffverbindungen gebildet werden. Weil mehr als 30% des injizierten Myrcens im Experiment mit Ozon umgesetzt werden, ist die Bildung von PAN analogen Verbindungen durch die Reaktion von Peroxyacylradikalen mit  $\text{NO}_2$  denkbar. Da aufgrund der Doppelbindungen im Myrcenmolekül Aldehyde und Ketone die Hauptabbauprodukte von Myrcen darstellen, ist es möglich, dass die Aldehyde bei ihrer Reaktion mit OH Acylradikale bilden. Diese reagieren wiederum mit Sauerstoff zu Peroxyacylradikalen (Kapitel 2.3), die mit  $\text{NO}_2$  Peroxyacylnitrate bilden können.

### **Zusammenfassung**

Die Simulation des Myrcenexperiments mit dem selbstentwickelten Myrcenabbaumechanismus führte zu folgenden Erkenntnissen:

- $k(\text{OH})$  wird unter Berücksichtigung aller aus der Literatur bekannten Myrcenabbauprodukte vom Modell stark unterschätzt, die gemessene OH- und  $\text{RO}_2$ -Konzentration werden vom Modell überschätzt, die  $\text{HO}_2$ -Konzentration wird mit Fortschreiten des Experiments unterschätzt
- der Zeitverlauf des Myrcen-Primärprodukts Aceton wird gut vom Modell wiedergegeben, das Modell unterschätzt aber ca. 30 Minuten nach der ersten Myrceninjektion die gemessene Formaldehydkonzentration
- Formaldehyd wird daher wahrscheinlich sowohl als Primär- als auch als Sekundärprodukt im Myrcenabbau gebildet
- die gemessenen Konzentrationen der Stickoxide werden vom Modell stark überschätzt
- die Anpassung der OH-Lebensdauer über die Einführung hypothetischer Myrcenabbauprodukte führt zur verbesserten Beschreibung der gemessenen OH-Konzentration
- die OH-Reaktivität der bisher nicht detektierten Myrcenabbauprodukte sollte durchschnittlich um Faktor 2 unter der von 4-Methylenhex-5-enal liegen
- die Modellbeschreibung der Stickoxidkonzentrationen kann durch Einführung von organischen Nitraten im Mechanismus (Nitratausbeute 20%) stark verbessert werden, eine Nitratbildung im Myrcenabbau erscheint damit sehr wahrscheinlich

## 7. OH-Budget-Analyse

Der Vergleich der in den VOC-Oxidationsexperimenten gewonnenen Messdaten mit den durchgeführten Simulationsrechnungen der Experimente gibt starke Hinweise darauf, dass nicht eine fehlende OH- sondern eine fehlende HO<sub>2</sub>-Quelle der Grund für die schlechte Beschreibung der gemessenen OH- und HO<sub>2</sub>-Konzentration durch das Modell ist. Die Modellergebnisse sind jedoch stark abhängig von der Richtigkeit der getroffenen Modellannahmen. Eine nahezu modellunabhängige Methode zur weiteren Untersuchung der Radikalchemie während der Experimente ist die Aufstellung des gemessenen OH-Budgets. Dazu werden alle simultan gemessenen OH-Produktionsterme gegen die gemessene OH-Destruktion aufgetragen. Dies ist möglich, weil alle dazu benötigten Größen (Spurengaskonzentrationen, OH-Reaktivität) experimentell bestimmt wurden. Unter der Annahme, dass sich OH während des gesamten Versuchs im steady state befindet, die OH-Produktion  $P_{OH}$  also gleich der OH-Destruktion  $D_{OH}$  ist, gibt eine mögliche Differenz zwischen Destruktion und Produktion einen Hinweis auf zusätzliche fehlende OH-Produktionsterme im Budget. Untersuchungen von Fuchs et al. haben nach dieser Methode erstmals experimentell zusätzliche OH-Recyclierungswege im Isopren- und Methacrolein-Abbaumechanismus nachgewiesen (Fuchs et al., eingereicht 2014; Fuchs et al., 2013).

Die Gleichungen 5.10 und 5.11 zeigen alle in die Berechnung der OH-Produktion und OH-Destruktion eingehenden Messgrößen. Die OH-Destruktion ergibt sich damit aus dem Produkt der inversen OH-Lebensdauer mit der OH-Konzentration. Für die Berechnung der OH-Destruktion wurde wenn möglich die vom DOAS-Instrument bestimmte OH-Konzentration verwendet, da es sich bei der differentiellen optischen Absorptionsspektroskopie um die einzige absolute Methode zur Messung der OH-Konzentration handelt. Dies war allerdings für die Limonen- und MBO-Experimente nicht möglich. An diesen Tagen wurde die vom LIF-Instrument ermittelte OH-Konzentration für die Rechnung genutzt.

$$D_{OH} = k(OH) \times [OH] \quad (5.10)$$

$$P_{OH} = k_{HO_2+NO} \times [HO_2] \times [NO] + J_{O^1D} \times [O_3] \times 2 \times \alpha_{OH} + J_{HONO} \times [HONO] \\ + k_{HO_2+O_3} \times [HO_2] \times [O_3] + k_{VOC+O_3} \times [VOC] \times [O_3] \times \eta_{OH} \quad (5.11)$$

Die gemessene OH-Produktion setzt sich aus den OH-Primärquellen sowie den OH-Recyclierungsprozessen zusammen. Die wichtigsten OH-Primärquellen in der Atmosphärensimulationskammer SAPHIR sind die Photolyse von salpetriger Säure (HONO) sowie von Ozon. Der Parameter  $\alpha_{OH}$  in Gleichung 5.11 gibt dabei den Anteil der bei der Ozonphotolyse gebildeten Singulett-Sauerstoffatome an, der mit Wasser zu zwei OH-Radikalen reagiert.

Neben der Photolyse von HONO und Ozon sind für die Terpene Limonen,  $\alpha$ -Pinen und Myrcen die bei der Ozonolyse der Verbindungen gebildeten OH-Radikale eine zusätzliche bedeutende OH-Primärquelle.

Die für die Budgetberechnung genutzten OH-Ausbeuten der untersuchten Substanzen sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Weiterhin werden OH-Radikale aus der Reaktion von  $\text{HO}_2$  mit NO und  $\text{HO}_2$  mit Ozon gebildet. Für die Berechnung dieser beiden OH-Produktionsprozesse wurde die  $\text{HO}_2$ -Konzentration um die in den Modellrechnungen ermittelte  $\text{RO}_2$ -Interferenz korrigiert. Die Nutzung der unkorrigierten  $\text{HO}_2$ -Daten würde die Aussagen der Budget-Analyse nicht wesentlich verändern. Deshalb wird auf eine zusätzliche Darstellung des OH-Budgets mit unkorrigierten  $\text{HO}_2$ -Daten verzichtet. Alle gemessenen OH-Produktionsterme und die gemessene OH-Destruktion wurden zudem für die bessere grafische Darstellung in einem Zeitintervall von 10 Minuten gemittelt.

In Abbildung 57 sind die gemessenen OH-Budgets aller in Abschnitt 6 diskutierten Experimenttage dargestellt. Dabei zeigt sich, dass innerhalb der angenommenen systematischen Fehler aller Instrumente das OH-Budget für jeden der gezeigten Experimenttage geschlossen ist. Über 66% der gemessenen OH-Destruktion kann über die gemessenen OH-Produktionsterme kompensiert werden. Die Anteile der verschiedenen OH-Produktionsterme an der OH-Gesamtproduktion sind farblich hervorgehoben. Für alle gezeigten Experimente ist die OH-Recyclingung über die Reaktion von  $\text{HO}_2$  mit NO der dominierende OH-Produktionsterm. Die größte OH-Primärquelle ist die Photolyse von salpetriger Säure.

Der maximale systematische Fehler des Quotienten aus OH-Destruktion und OH-Produktion, dargestellt als graue Fehlerbänder, berechnet sich aus den in Tabelle 12 angegebenen Fehlern der genutzten Messinstrumente. Der maximale systematische Fehler jedes OH-Produktionsterms sowie der OH-Destruktion ergibt sich aus der Addition der  $1\sigma$ -Richtigkeit, der für die Berechnung genutzten Messgrößen. Der Gesamtfehler der OH-Produktion errechnet sich aus der Summe der systematischen Fehler der einzelnen OH-Produktionsterme multipliziert mit dem Anteil des jeweiligen Produktionsterms an der OH-Gesamtproduktion. Bei einem systematischen Fehler der OH-Destruktion von durchschnittlich 20% sowie einem durchschnittlichen Fehler der OH-Produktion von ebenfalls 20% in der VOC-Phase der Versuche werden keine signifikanten Abweichungen des Quotienten  $D_{\text{OH}}/P_{\text{OH}}$  von 1 beobachtet. Der Grund für den großen systematischen Fehler in der Nullluftphase der Oxidationsversuche ist der Absolutfehler von  $0.5 \text{ s}^{-1}$  im  $k(\text{OH})$ -Instrument. Während der Nullluftphasen betrug die gemessene OH-Reaktivität ca.  $0.5\text{-}1.5 \text{ s}^{-1}$ . Der systematische Fehler von  $k(\text{OH})$  lag damit zwischen  $\pm 33\text{-}100\%$ .

Die stärksten Abweichungen des Quotienten  $D_{\text{OH}}/P_{\text{OH}}$  von 1 werden während des Limonen- und des MBO-Experiments beobachtet. Ein möglicher Grund für die stärkere Abweichung ist, dass an diesen Experimenttagen die vom LIF-Instrument bestimmte OH-Konzentration zur Berech-

nung des Budgets genutzt wurde und nicht die Daten vom DOAS-Instrument. Wie der Vergleich der beiden Instrumente gezeigt hat (Kapitel 4.2), lag die vom DOAS-Instrument bestimmte OH-Konzentration durchschnittlich 7-14% unter der vom LIF-Instrument gemessenen OH-Konzentration. Unter Annahme einer geringeren OH-Konzentration würde sich der Quotient  $D_{OH}/P_{OH}$  näher zu 1 hin verschieben.

Vergleicht man das gemessene OH-Budget von Limonen mit dem modellierten OH-Budget des MCM-Modells für Limonen, stellt man fest, dass noch weitere experimentell nicht zugängliche OH-Quellen vom Modell angenommen werden. Da Limonen zwei Doppelbindungen aufweist, ist es prinzipiell möglich, dass Primärprodukte bei ihrer Ozonolyse ebenfalls OH-Radikale bilden. Aufgrund der niedrigeren Reaktionsgeschwindigkeit der Primärprodukte mit Ozon wäre die OH-Produktion aus der Ozonolyse des Primärprodukts jedoch deutlich geringer als durch die Ozonolyse von Limonen selbst. Weiterhin wird der Abbau von im Modell vorhergesagten Hydroperoxiden des Limonens als OH-Quelle angenommen, da bei der Reaktion eines Hydroperoxids mit OH wieder OH gebildet wird. Diese zusätzlichen Annahmen des Modells konnten jedoch nicht experimentell überprüft werden, weil die höhermolekularen Abbauprodukte von Limonen nicht quantifiziert werden konnten.

Im Gegensatz zu den quantenchemischen Rechnungen von Silva et al. (2009) konnte für Myrcen experimentell gezeigt werden, dass keine zusätzlichen OH-Produktionsterme im OH-Budget nötig sind um die gemessene OH-Destruktion zu kompensieren. Trotz seiner strukturellen Ähnlichkeit zu Isopren, dessen zusätzliche Recyclierungsprozesse in SAPHIR mit dem gleichen Instrumenten-Setup nachgewiesen wurden (Fuchs et al., 2013), ist Myrcen wahrscheinlich nicht in der Lage über Umlagerungsreaktionen der  $RO_2$ -Radikale OH freizusetzen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die direkte OH-Budget-Analyse die Hinweise aus den Modellüberlegungen bestätigt, dass im photochemischen Abbau von Terpenen keine zusätzlichen OH-Recyclierungsprozesse sowie OH-Primärquellen zu beobachten sind. Im Rahmen der Instrumentenfehler werden keine signifikanten Abweichungen von OH-Produktion und OH-Destruktion beobachtet. Mögliche zusätzliche OH-Produktionsterme sind, wenn vorhanden, von untergeordneter Bedeutung.

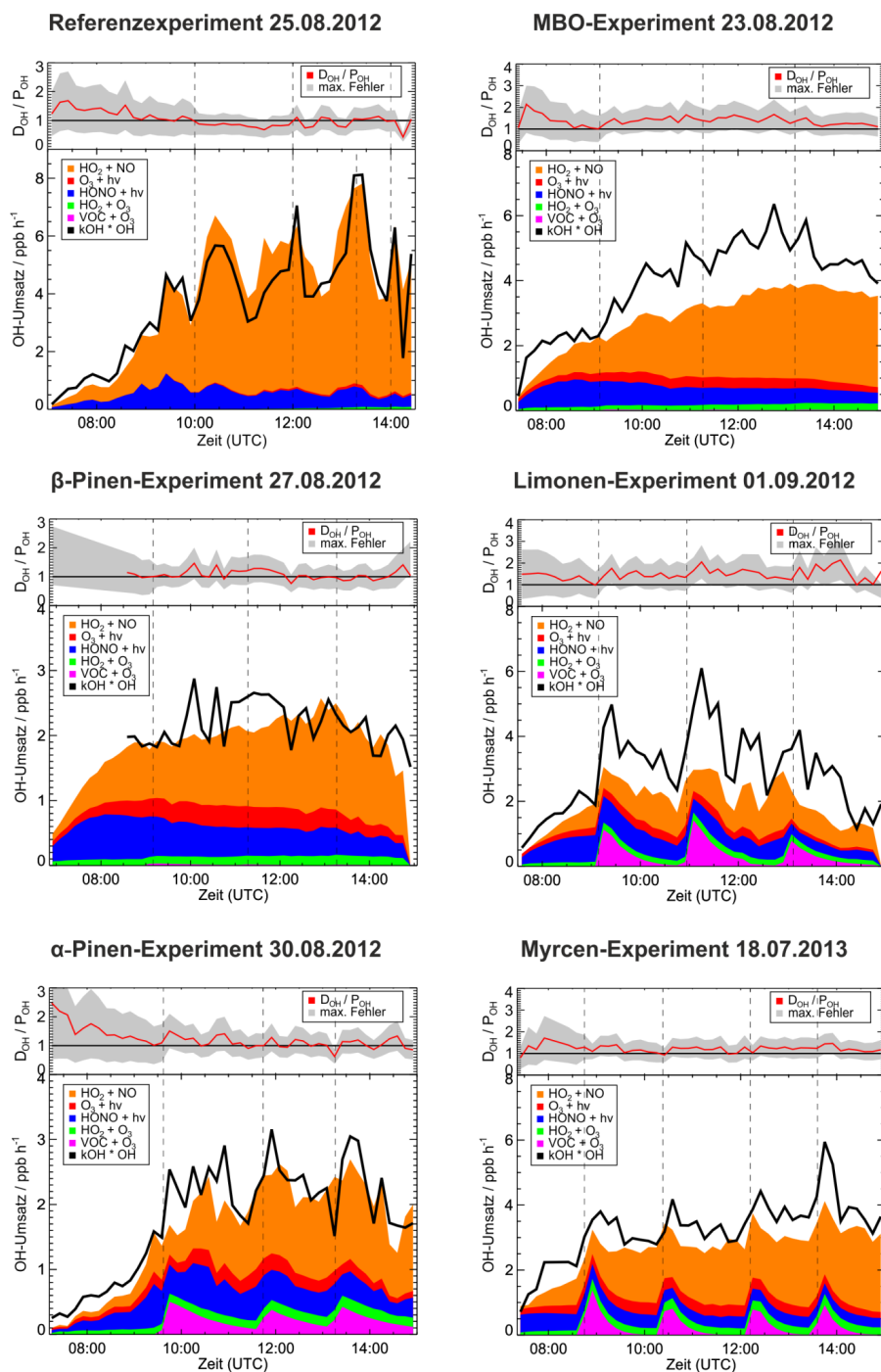


Abbildung 57: Zusammenstellung der gemessenen OH-Budgets aller im Abschnitt 6 diskutierten Experimenttage. Die gemessene OH-Destruktion  $D_{OH}$  (schwarz) ist dazu zusammen mit der Summe der OH-Produktionsterme  $P_{OH}$  (Anteile farblich hervorgehoben) dargestellt.

## 8. Vergleich der Ergebnisse der SAPHIR-Experimente mit Feldstudien

Die an der SAPHIR-Kammer gewonnenen Befunde über den photochemischen Abbau von Terpenoiden wurden auch während der BEACHON-ROCS (Bio-hydro-atmosphere interactions of Energy, Aerosols, Carbon, H<sub>2</sub>O, Organics and Nitrogen-Rocky Mountain Organic Carbon Study)-Feldmesskampagne gefunden. Die Kampagne fand im Jahr 2010 im Manitou Experimental Forest (Colorado, USA) statt. In dem von MBO- und Monoterpenemissionen dominierten Waldgebiet (Kim et al., 2013) konnte die gemessene OH-Konzentration über die direkte Messung der OH-Produktionstherme, der OH-Recyclierungsrate ( $\text{HO}_2 + \text{NO}$ ) und der OH-Lebensdauer sehr genau vorhergesagt werden. Zusätzliche Recyclierungsprozesse oder Primärquellen waren nicht nötig um die gemessene OH-Konzentration zu erklären. Das OH-Budget war innerhalb der Fehlergrenzen der verwendeten Messgeräte geschlossen. Die dominierenden Monoterpenespezies in der Feldmesskampagne waren  $\beta$ -Pinen, 3-Caren,  $\alpha$ -Pinen und Limonen. Wie bei den SAPHIR-Experimenten lag die durchschnittliche Monoterpenkonzentration am Tag bei 0.5 ppb, das durchschnittlich gemessene  $k(\text{OH})$  betrug  $6 \text{ s}^{-1}$  und die  $\text{NO}$ -Konzentration lag bei ca. 200 ppt.

Auch in diesem Fall unterschätzen Boxmodellsimulationen mit dem Master Chemical Mechanism unter den beschriebenen Stickoxid armen Bedingungen die  $\text{HO}_2$ -Konzentration um maximal Faktor 8. Die gemessene OH-Konzentration wurde ebenfalls vom Modell um maximal Faktor 4 unterschätzt. Qualitativ stimmen damit die von Kim beobachteten Abweichungen von Messung und Modell mit den Ergebnissen der Modellsimulationen für die Monoterpenexperimente an SAPHIR überein. Da aufgrund des geschlossenen OH-Budgets sowie einer analog zum Modelllauf S2 und S3 im  $\alpha$ -Pinenexperiment (Kapitel 6.6) durchgeführten Sensitivitätsstudie eine zusätzliche OH-Primärquelle ausgeschlossen werden konnte, postulierte Kim eine photolytische  $\text{HO}_2$ -Quelle zur Erklärung seiner Beobachtung. Die Photolyse noch unbekannter biogener VOCs müsste nach seiner Aussage die 100-fache  $\text{HO}_2$ -Produktionsrate der Formaldehydphotolyse aufweisen, um die gemessenen  $\text{HO}_2$ -Konzentrationen zu erklären. Als weiteren Grund für die Unterschätzung der gemessenen  $\text{HO}_2$ -Konzentration wird von Kim eine mögliche  $\text{RO}_2$ -Interferenz bei der  $\text{HO}_2$ -Messung mittels CIMS (Chemical Ionization Mass Spectrometry) angeführt. Ähnlich dem an SAPHIR verwendeten LIF-Instrument (Kapitel 4.2) müssen die  $\text{HO}_2$ -Radikale vor der Detektion mit  $\text{NO}$  zu OH konvertiert werden. Ein Teil der in der Probenluft enthaltenen  $\text{RO}_2$ -Radikale wird durch zwei Reaktionen mit  $\text{NO}$  ebenfalls zu OH umgesetzt. Die gemessene  $\text{HO}_2$ -Konzentration wird damit überschätzt.



Um für die an SAPHIR durchgeführten Experimente den maximalen Einfluss einer  $\text{RO}_2$ -Interferenz auf den Modellparameter  $\text{HO}_2^*$  abzuschätzen sowie den Einfluss einer photolytischen  $\text{HO}_2$ -Quelle auf die Modellsimulationen zu untersuchen, wurde exemplarisch für das im Abschnitt 6.6 diskutierte  $\alpha$ -Pinen-Experiment eine weitere Sensitivitätsstudie durchgeführt.

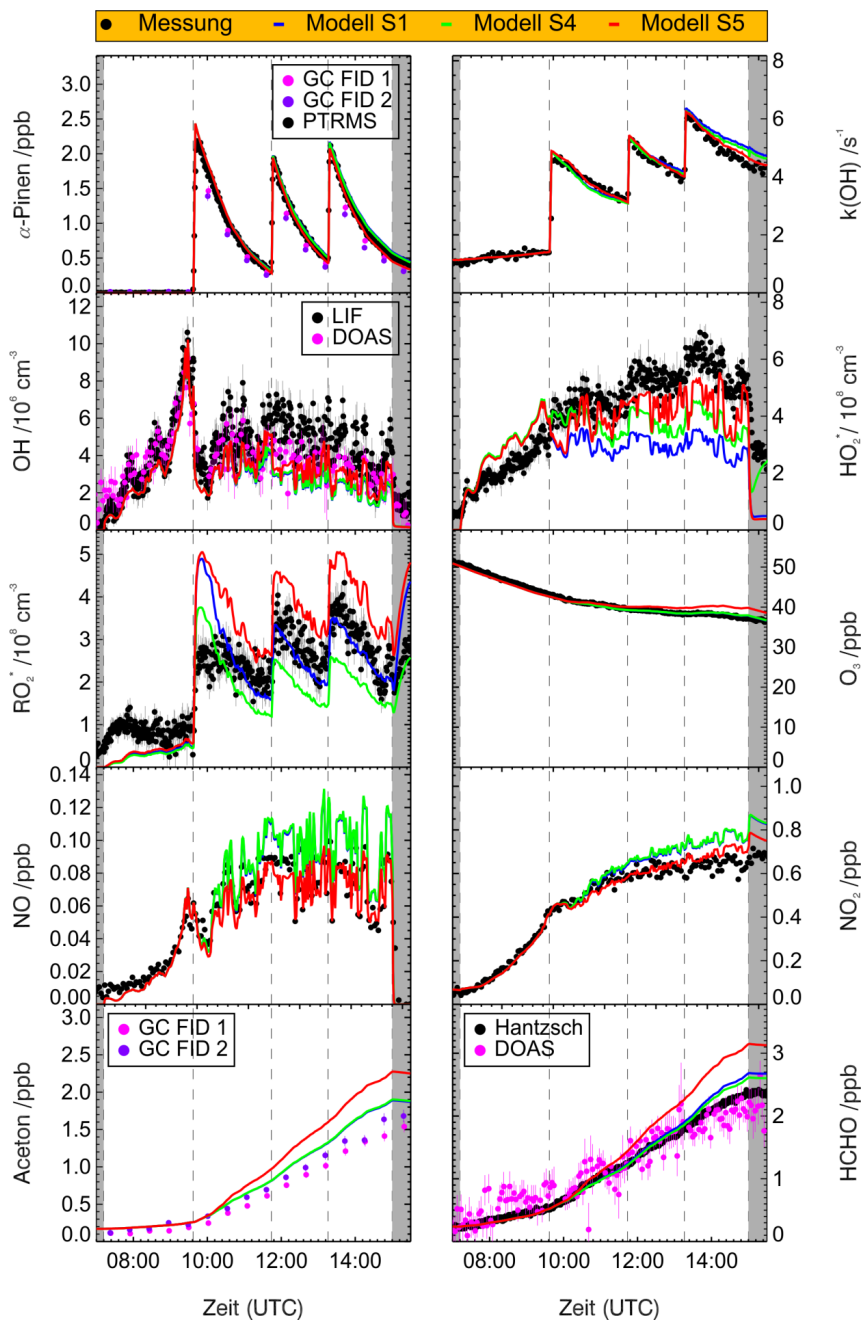
Dazu wurde in den Modellsimulationen:

1. der angenommene  $\text{RO}_2$ -Anteil am Modellparameter  $\text{HO}_2^*$  auf den höchsten plausiblen Wert erhöht (**Modellsimulation S4**),
2. die  $\text{HO}_2$ -Produktion im Modell durch eine Verstärkung der Photolyseprozesse erhöht (**Modellsimulation S5**).

Die Modellsimulationen S4 und S5 sind in Abbildung 58 zusammen mit dem an das gemessene  $k(\text{OH})$  angepasste MCM-Modell S1 dargestellt.

#### ***Erhöhung der $\text{RO}_2$ -Interferenz auf den höchsten plausiblen Wert (Model S4)***

Die  $\text{RO}_2$ -Interferenz wurde in allen Experimenten unter der Annahme modelliert, dass nur die primär bei der Reaktion von  $\alpha$ -Pinen mit OH gebildeten  $\text{RO}_2$ -Spezies einen bedeutenden Einfluss auf die  $\text{HO}_2$ -Messung haben (Kapitel 4.2). Um diese Annahme zu überprüfen, wurde der maximale Einfluss der  $\text{RO}_2$ -Interferenz über eine Modellsimulation abgeschätzt. Dazu wurde für das an  $k(\text{OH})$  angepasste MCM-Modell S1 eine  $\text{RO}_2$ -Interferenz von 35% (25% + 10% für den maximalen Fehler der Interferenzbestimmung) für alle primär aus  $\alpha$ -Pinen + OH gebildeten  $\text{RO}_2$ -Radikale und eine  $\text{RO}_2$ -Interferenz von 60% für alle weiteren theoretisch messbaren  $\text{RO}_2$ -Radikale angenommen (höchste plausible  $\text{RO}_2$ -Interferenz, persönliche Kommunikation Dr. Hendrik Fuchs). Der Einfluss der höheren  $\text{RO}_2$ -Interferenz auf die modellierte  $\text{HO}_2$ - und  $\text{RO}_2$ -Konzentration ist in der Abbildung 58 für die Zeitreihen des  $\alpha$ -Pinen-Experiments dargestellt. Der Vergleich vom Modell S1 mit niedriger  $\text{RO}_2$ -Interferenz und dem Modell S4 mit der maximal angenommenen  $\text{RO}_2$ -Interferenz zeigt, dass selbst die hohe Interferenz der  $\text{RO}_2$ -Radikale im Modell nicht ausreicht um die von der  $\text{HO}_2$ -Zelle gemessenen  $\text{HO}_2$ -Konzentrationen vollständig zu erklären. Die modellierte  $\text{HO}_2$ -Konzentration liegt immer noch 30% unter den gemessenen Werten. Aufgrund der hohen angenommenen  $\text{RO}_2$ -Interferenz im Modell S4 wird ein geringerer Anteil der im Modell enthaltenen  $\text{RO}_2$ -Radikale im Parameter  $\text{RO}_2^*$  aufsummiert. Der Anteil der  $\text{RO}_2$ -Radikale am Parameter  $\text{HO}_2^*$  steigt. Die gemessene  $\text{RO}_2$ -Konzentration wird deshalb in der Modellsimulation S4 unterschätzt. Auf alle anderen Modellparameter hat die Annahme einer erhöhten  $\text{RO}_2$ -Interferenz keinen Einfluss. Wie im Modell S1 wird die modellierte OH-Konzentration vom MCM-Modell weiter unterschätzt.



**Abbildung 58:** VOC-Oxidationsexperiment vom 30.08.2012 zum Abbau von  $\alpha$ -Pinen, modelliert mit dem modifizierten MCM-Modell S1 sowie dem Modell S1 unter Annahme einer erhöhten RO<sub>2</sub>-Interferenz (Modell S4) sowie dem MCM-Basismodell S0 mit verstärkter Photolyse von  $\alpha$ -Pinen-Abbauprodukten (Modell S5)

Diese Betrachtung zeigt, dass die beobachtete Unterschätzung der gemessenen  $\text{HO}_2$ -Konzentration in den Modellsimulationen der Monoterpenexperimente nicht vollständig durch mögliche Interferenzen der  $\text{HO}_2$ -Zelle erklärt werden kann. Zumindest ein Teil des im Modell unterschätzten  $\text{HO}_2$  kann nur über eine fehlende  $\text{HO}_2$ -Quelle erklärt werden.

### ***Erhöhung der $\text{HO}_2$ -Produktion durch Verstärkung der Photolyseprozesse (Model S5)***

Eine mögliche  $\text{HO}_2$ -Quelle sind die von Kim et al. (2013) angeführten Photolysereaktionen. Im MCM 3.2 spielen Photolysereaktionen aufgrund ihrer geringen Geschwindigkeit eine untergeordnete Rolle. Zur Analyse des Einflusses von Photolysereaktionen auf den Abbau von  $\alpha$ -Pinen im MCM wurden alle  $\text{HO}_2$ -bildenden Photolyseprozesse bis auf die Photolyse von Formaldehyd in ihrem Umsatz erhöht. Hierzu wurde eine Photolysefrequenz angenommen, die dem 250-fachen Wert der gemessenen Photolysefrequenz von Formaldehyd entspricht. Eine zusätzliche Anpassung des modellierten  $k(\text{OH})$  an die Messwerte wurde nicht vorgenommen. Das Ergebnis dieser Modellannahmen ist in Modelllauf S5 dargestellt. Durch die zusätzliche photolytische Produktion von  $\text{HO}_2$  werden die Messwerte nur noch geringfügig unterschätzt. Die modellierte Konzentration von OH steigt im Vergleich zu den Modellen S1 und S4 leicht an. Auch der Zeitverlauf der gemessenen NO- und  $\text{NO}_2$ -Konzentration wird vom Modell besser beschrieben. Die Bildung von Formaldehyd und Aceton wird leicht vom Modell S5 überschätzt. Da zusammen mit einem  $\text{HO}_2$ -Radikal bei der Photolyse gleichzeitig auch ein  $\text{RO}_2$ -Radikal entsteht, steigt die modellierte  $\text{RO}_2$ -Konzentration leicht an und überschätzt damit die gemessenen Werte unwesentlich (15-35%). Obwohl im Gegensatz zu den Simulationen S1 und S4 auf eine Anpassung der Geschwindigkeitskonstanten der  $\alpha$ -Pinen-Abbauprodukte verzichtet wurde, stimmt der modellierte Verlauf von  $k(\text{OH})$  nahezu ideal mit der Messung überein. Der Grund hierfür liegt im schnellen photolytischen Abbau von  $\alpha$ -Pinen-Abbauprodukten mit hoher OH-Reaktivität, wie zum Beispiel Pinonaldehyd.

Diese Untersuchung zeigt die grundsätzliche Möglichkeit über die Einführung schneller Photolysereaktionen zwei Modellabweichungen, die bei der Modellierung von Monoterpenexperimenten beobachtet werden, gleichzeitig zu verringern, nämlich die Überschätzung von  $k(\text{OH})$  sowie die Unterschätzung der  $\text{HO}_2$ -Konzentration im Modell. Bei der im Modelllauf S5 angenommenen Photolysefrequenz handelt es sich jedoch um einen sehr hohen Wert, da die angenommenen photolytischen Prozesse ähnlich schnell ablaufen wie die Photolyse von  $\text{NO}_2$ . Andererseits sollte man aber beachten, dass das angenommene Produktspektrum im MCM-Modell einen Einfluss auf die benötigte Photolysefrequenz hat, um die gemessene  $\text{HO}_2$ -Konzentration im Modell richtig zu beschreiben.

Die Photolyse von Pinonaldehyd wurde in Kammerstudien von Jaoui und Kamens näher untersucht (Jaoui und Kamens, 2003; Kamens und Jaoui, 2001). Nach Aussage von Kamens stellt

die Photolyse von Pinonaldehyd zusammen mit der Reaktion mit OH die bedeutendste Senke für diese Substanz in der Atmosphäre dar. Bis zu 50% des Pinonaldehyds in der Atmosphäre werden laut Kamens Untersuchungen über Photolyse abgebaut. Im MCM nimmt die Photolyse von Pinonaldehyd eine untergeordnete Rolle ein. Nur ca. 5% des gebildeten Pinonaldehyds werden laut MCM-Basismodell über Photolyse abgebaut. Die Photolyse wird damit in ihrer Bedeutung vom MCM-Modell deutlich unterschätzt.

Zusätzlich tragen in dem von Jaoui und Kamens entwickelten atmosphärenchemischen Modell zum Pinonaldehydabbau im Gegensatz zum MCM die Abbauprodukte von Pinonaldehyd zur weiteren HO<sub>2</sub>-Bildung durch Photolyse bei.



Ein weiterer experimenteller Hinweis auf das Vorhandensein zusätzlicher photolytischer HO<sub>2</sub>-Quellen beim α-Pinenabbau in SAPHIR ist eine starke CO-Produktion während des α-Pinen-Versuchs (ca. 6 ppb), die nicht über die Photolyse von Formaldehyd erklärt werden kann. Allgemein entsteht bei der Photolyse von Aldehyden pro gebildetes HO<sub>2</sub>-Radikal auch ein Molekül CO (Reaktion R 5.1). Als Coprodukt von HO<sub>2</sub> könnte CO damit als Marker für ablaufende photolytische Prozesse in SAPHIR dienen. Da in Gegenwart von Monoterpenen CO kaum von OH abgebaut wird, verhält sich die Verbindung annähernd wie ein inerter Tracer in der SAPHIR Atmosphärensimulationskammer. Zur Bestätigung dieser Hypothese sind jedoch weitergehende Untersuchungen hinsichtlich möglicher nicht beachteter CO-Quellen in SAPHIR nötig.

**Zusammenfassung**

Der Vergleich der SAPHIR-Experimente mit Feldstudien ergab folgende Ergebnisse:

- die bei der Simulation der Monoterpenexperimente mit dem MCM beobachtete Unterschätzung der gemessenen  $\text{HO}_2$ - und OH-Konzentration wurde auch in einer Feldstudie von Kim et al. im von Monoterpenemissionen dominierten Manitou Experimental Forest (Colorado, USA) beobachtet
- die Unterschätzung der  $\text{HO}_2$ -Konzentration im MCM-Modell von  $\alpha$ -Pinen kann durch die Annahme einer erhöhten  $\text{RO}_2$ -Interferenz im  $\text{HO}_2$ -Kanal des LIF-Instruments nicht vollständig erklärt werden
- die Annahme einer verstärkten Photolyse der  $\alpha$ -Pinen-Abbauprodukte führt zu einer gleichzeitigen Verbesserung der Modellbeschreibung von  $\text{k}(\text{OH})$ , OH und  $\text{HO}_2$
- die ungeklärte CO-Bildung in den Experimenten sowie die im MCM unterschätzte Bedeutung der Pinonaldehyd-Photolyse sind weitere Hinweise auf bisher nicht beachtete photolytische  $\text{HO}_2$ -Quellen im atmosphärenchemischen Abbau von Monoterpenen

## 9. Zusammenfassung und Fazit

Das Ziel der Arbeit bestand in der Untersuchung photochemischer Abbaumechanismen von Terpenoiden. Der besondere Fokus der Untersuchung lag dabei auf der Bilanzierung der involvierten Radikalspezies OH, HO<sub>2</sub> und RO<sub>2</sub>. Die Experimente wurden in der Atmosphärensimulationskammer SAPHIR durchgeführt.

Neben den gemessenen Zeitreihen der Radikalkonzentrationen war für die Interpretation der Versuche die interferenzfreie Quantifizierung aller Terpenoide von größter Bedeutung. Da es sich bei den untersuchten Verbindungen um reaktive Analyten handelt, wurden zwei GC/MS/FID-Systeme speziell für die Analytik dieser Substanzen optimiert. Der Einfluss von Wasser und Ozon auf die Quantifizierung der Analyten wurde in mehreren Charakterisierungsversuchen auf ein Minimum reduziert. Um die Stabilität der GC-Systeme kontinuierlich zu überwachen und nötigenfalls Daten zu korrigieren, wurde die Verwendung eines internen Standards etabliert. Durch eine selbstentwickelte Korrekturmethode können über den internen Standard die Empfindlichkeitsänderungen der einzelnen Massensignale im MS korrigiert werden. Ein während der Messkampagne durchgeführter umfangreicher VOC-Messgerätevergleich hat gezeigt, dass die über beide Gaschromatographen bestimmten VOC-Konzentrationen linear korrelieren und maximal 15% voneinander abweichen. Die über das PTRMS ermittelten VOC-Konzentrationen stimmen bis auf wenige Ausnahmen im Rahmen der Absolutfehler der Messgeräte mit den von beiden GC/FID-Systemen gemessenen VOC-Konzentrationen überein.

Zur Injektion definierter VOC-Mengen in SAPHIR wurde eine neue Injektionstechnik getestet. Dabei wird das VOC über einen Silcosteelkanister gasförmig in SAPHIR injiziert. Die aus der Kanisterinjektion berechneten VOC-Startkonzentrationen in SAPHIR stimmten dabei sehr gut mit den vom PTRMS ermittelten VOC-Startkonzentrationen überein. VOCs können damit über diese Injektionstechnik mit hoher Genauigkeit in SAPHIR überführt werden. Die aus den Kanisterinjektionen und den PTRMS-Daten bestimmten VOC-Startkonzentrationen der Experimente wurden zusammen mit der Änderung von k(OH) bei der VOC-Injektion zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des untersuchten VOCs mit OH verwendet. Die sehr gute Übereinstimmung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten mit Literaturdaten zeigte die prinzipielle Anwendbarkeit dieser Methode zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion mit OH. Weiterhin war es möglich aus den Konzentrations-Zeit-Verläufen des injizierten VOCs und seiner Primärprodukte die Produktausbeuten für Nopinon, Aceton und Formaldehyd zu bestimmen.

Der Vergleich der gemessenen Konzentrations-Zeit-Verläufe aus den VOC-Oxidationsexperimenten mit Simulationsrechnungen des Master Chemical Mechanism 3.2 ergab, dass das atmosphärische Boxmodell in der Lage ist den photochemischen Abbau von MBO gut zu beschreiben. Es wurden keine signifikanten Abweichungen zwischen Modell und Messung be-

obachtet. Das Modell war in der Lage die gemessenen Zeitverläufe von OH, HO<sub>2</sub> und RO<sub>2</sub> gut wiederzugeben.

Im Gegensatz dazu wurde bei den  $\alpha$ -Pinen-,  $\beta$ -Pinen- und Limonenexperimenten sowohl die OH- als auch die HO<sub>2</sub>-Konzentration vom Modell systematisch unterschätzt (maximal um Faktor 2). Das gemessene  $k(\text{OH})$  wurde nach den VOC-Injektionen zunehmend vom MCM-Modell überschätzt (maximal um Faktor 3). Eine Sensitivitätsstudie mit dem MCM-Modell von  $\beta$ -Pinen hat gezeigt, dass die Überschätzung von  $k(\text{OH})$  im Modell wahrscheinlich auf das im MCM angenommene Produktspektrum zurückgeführt werden kann. Die systematische Reduktion der Geschwindigkeitskonstanten der Primärprodukte sowie ein zusätzlicher Verlustterm für höhermolekulare Primärprodukte in SAPHIR stellen keine plausiblen Mittel zur Anpassung von  $k(\text{OH})$  dar. Durch den Vergleich mit einem von Vereecken und Peeters (2012) entwickelten Alternativmodell konnte für  $\beta$ -Pinen gezeigt werden, dass das modellierte  $k(\text{OH})$  unter Annahme eines alternativen Produktspektrums nahezu ideal wiedergegeben wird. Trotz Anpassung des modellierten  $k(\text{OH})$  an die Messwerte wird die gemessene OH- und HO<sub>2</sub>-Konzentration bei allen Monoterpenen vom Modell unterschätzt. Die Anpassung der OH-Destruktion reicht somit nicht aus um die gemessenen Radikalkonzentrationen richtig wiederzugeben.

In einer zweiten Sensitivitätsstudie mit dem MCM-Modell von  $\alpha$ -Pinen wurde deshalb der Einfluss einer erhöhten OH-Produktion auf das Modellergebnis untersucht. Dazu wurde dem Modell eine OH-Primärquelle, eine HO<sub>2</sub>-Primärquelle oder eine erhöhte OH-Recyclingung vorgegeben. Der Vergleich der Modellsimulationen zeigte, dass nur durch das Aufprägen einer zusätzlichen HO<sub>2</sub>-Primärquelle die gemessenen OH- und HO<sub>2</sub>-Konzentrationen gut vom Modell wiedergegeben werden. Die Modellsimulationen der Monoterpene mit dem MCM geben damit einen klaren Hinweis auf einen fehlenden HO<sub>2</sub>-Produktionsterm im Modell.

Da die aktuelle Version des MCM keinen Abbaumechanismus für Myrcen enthält, wurde durch die Zusammenfassung der bekannten Literatur ein eigener Myrcen-Abbaumechanismus entwickelt. Erste Vergleiche der Simulationen mit den gemessenen Zeitreihen der Myrcenexperimente haben gezeigt, dass die bekannten Abbauprodukte des Myrcens nicht ausreichen um das gemessene  $k(\text{OH})$  zu beschreiben. Die starke Überschätzung der gemessenen Stickoxidkonzentrationen durch das Modell ist ein deutlicher Hinweis auf die Bildung von Stickstoff speichernden Verbindungen im Abbau von Myrcen mit OH. Durch die Einführung von organischen Nitraten sowie von hypothetischen Myrcen-Abbauprodukten konnten sowohl das gemessene  $k(\text{OH})$  als auch die Konzentrationsverläufe von NO und NO<sub>2</sub> gut vom Modell wiedergegeben werden. Analog zu den MCM-Modellen der anderen drei Monoterpene wird im Myrcenmodell die gemessene Konzentration von HO<sub>2</sub> unterschätzt.

Die aus den Modellsimulationen gewonnene Erkenntnis, dass primäre  $\text{HO}_2$ -Quellen im Abbaumechanismus der Monoterpene unterschätzt werden, wird gestützt durch die modellunabhängige Untersuchung des gemessenen OH-Budgets. Dabei wurden alle gemessenen OH-Produktionsterme zusammen mit der gemessenen OH-Destruktion verglichen. Im Rahmen der Absolutgenauigkeit aller verwendeten Messgeräte ist das OH-Budget für alle untersuchten Terpenoide geschlossen. Mögliche zusätzliche OH-Recyclierungswege oder ein zusätzlicher OH-Produktionsterm können damit auch anhand des ausgeglichenen OH-Budgets ausgeschlossen werden.

Der Vergleich der Ergebnisse der an SAPHIR durchgeführten Kammerstudie mit der BEACHON-ROCS-Feldmesskampagne (Manitou Experimental Forest Colorado, USA) zeigt die Relevanz der gewonnen Erkenntnisse für die besonders in Nadelwäldern stattfindenden Oxidationsprozesse von Monoterpenen. Ähnlich zur Kammerstudie an SAPHIR wurde bei dieser Feldmesskampagne in einer von MBO- und Monoterpenemissionen dominierten Atmosphäre die gemessene  $\text{HO}_2$ - und OH-Konzentration vom MCM-Modell stark unterschätzt. Die Untersuchungen an SAPHIR stützen die von Kim et al. (2013) postulierte Hypothese einer photolytischen  $\text{HO}_2$ -Quelle. Eine unterschätzte  $\text{RO}_2$ -Interferenz im  $\text{HO}_2$ -Kanal des LIF-Instruments konnte als Grund für die hohen gemessenen  $\text{HO}_2$ -Konzentrationen durch Sensitivitätsstudien ausgeschlossen werden.

Durch die Annahme erhöhter Photolysefrequenzen für die Abbauprodukte von  $\alpha$ -Pinen als  $\text{HO}_2$ -Quelle konnte gezeigt werden, dass eine erhöhte Photolyserate der  $\alpha$ -Pinenprodukte sowohl die Übereinstimmung zwischen gemessenen und modellierten  $k(\text{OH})$  als auch zwischen der gemessenen und modellierten OH- und  $\text{HO}_2$ -Konzentration verbessert. Alle zwischen den Simulationen der Monoterpenexperimente und den Messdaten beobachteten Abweichungen können so gleichzeitig verringert werden. Die unerklärt hohe CO-Bildung während der Monoterpenexperimente ist wahrscheinlich ein weiterer Hinweis auf eine Photolyse von Terpenabbauprodukten.

Zusammenfassend macht die Untersuchung des photochemischen Abbaus der Monoterpene in SAPHIR deutlich, dass die Radikalchemie beim Abbau dieser global bedeutenden VOCs weitestgehend unverstanden ist. Der Vergleich der MCM-Simulationen mit den an SAPHIR durchgeführten Versuchen zeigt die große Unsicherheit des Abbaumechanismus hinsichtlich der gebildeten Abbauprodukte der Monoterpene sowie ihrer Fähigkeit photolytisch  $\text{HO}_2$  zu bilden. Um den Abbaumechanismus der Monoterpene weiter aufzuklären, ist für zukünftige Experimente die sichere Identifizierung und Quantifizierung von oxigenierten Abbauprodukten von höchster Bedeutung. Weiterhin sollte die  $\text{HO}_2$ -Bildung durch Photolyse aldehydischer Monoterpenabbauprodukte auf ihren Zusammenhang mit der Bildung von CO untersucht werden.



## 10. Summary

The aim of this work was to investigate the photochemical degradation mechanism of terpenoids in a simulation chamber study. The focus of this study was in particular on the investigation of the budget of the radical species OH, HO<sub>2</sub> and RO<sub>2</sub> in the degradation process. The experiments were performed in the atmosphere simulation chamber SAPHIR.

Beside the measured time series of the radical concentrations themselves an interference free quantification of all terpenoid species was of major importance. As terpenoids are very reactive analytes two GC/MS/FID systems were especially optimized for this purpose. By several characterization experiments the influence of water and ozone on the quantification of the analytes was reduced to a minimum. To monitor the stability of the GC systems continuously and if necessary to correct measured data the application of an internal standard was established. Sensitivity changes of each ion signal in the MS can be corrected by a self-developed correction method. An extensive VOC-instrument intercomparison during the measurement campaign showed that all VOC concentrations measured by the two GCs were linearly correlated and differ up to a maximum of 15% from each other. Apart from a few exceptions measured VOC concentrations of the PTRMS instrument and the two GC/FID systems agreed well within their limits of accuracy.

A new method was tested to inject well defined amounts of VOCs into the SAPHIR chamber. The VOCs are introduced as gases from silcosteel canister in the chamber. The initial VOC concentration calculated by the canister injection agreed well with the initial VOC concentration determined by PTRMS. As a result it was possible to inject VOCs very accurately with this technique into the chamber. Moreover the initial VOC concentrations determined from canister injections and PTRMS data were used together with the change of OH reactivity during the VOC injection, to determine the rate constants of the investigated compounds with OH. The determined rate constants are in good agreement with the recent literature values. This shows the applicability of the described method to determine rate constants with OH. Additionally the measured time series of the injected VOCs and their degradation products were used to calculate the production yields for nopinone, acetone and formaldehyde.

The intercomparison of the measured time series of the atmospheric trace gases with MCM simulations showed that the MBO experiments can be described well by the atmospheric box model. No significant discrepancies between model and measurements were observed. The measured time series of OH, HO<sub>2</sub> and RO<sub>2</sub> were reproduced well by the model.

In contrast the measured OH and HO<sub>2</sub> concentrations were systematically underestimated in the  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene and limonene experiments (maximum by a factor of 2). Measured  $k(\text{OH})$  was overestimated increasingly by the MCM model after VOC injection (maximum by a factor of 3).

A sensitivity study with the MCM model of  $\beta$ -pinene showed that this overestimation is related to the product spectrum assumed in the MCM model. The systematic reduction of the rate constants of primary degradation products as well as the introduction of an additional loss process for higher molecule degradation products are no suitable means to adjust the modelled  $k(\text{OH})$ . By comparing the model results of the MCM with an alternative degradation mechanism published by Vereecken and Peeters (2012) it was shown that the measured  $k(\text{OH})$  was reproduced very well assuming an alternative product spectrum. Despite adjusting the modelled  $k(\text{OH})$  to the measured values the measured OH and HO<sub>2</sub> concentrations were still underestimated by the model for all monoterpenes. Therefore the adjustment of the OH destruction is not sufficient to reproduce the measured radical concentrations.

The influence of an increased OH production was investigated in a second study with the MCM model of  $\alpha$ -pinene. For this purpose a primary OH source, a primary HO<sub>2</sub> source or an increased OH recycling was incorporated into the MCM model. The comparison clearly showed that the measured OH and HO<sub>2</sub> concentrations can only be reproduced well by an additional HO<sub>2</sub> source in the model. Thereby the model simulations of the monoterpene experiments with MCM indicate a missing HO<sub>2</sub> production term in the models.

Because the current MCM model does not contain a degradation mechanism for myrcene an own mechanism was developed based on recent literature data. First comparisons of the simulations with the measured time series of  $k(\text{OH})$  showed that the known degradation products of myrcene are not sufficient to explain the measured  $k(\text{OH})$ . The strong underestimation of the measured nitrogen oxide concentrations by the model is an indicator for the formation of nitrogen containing compounds in the degradation of myrcene with OH. By the incorporation of organic nitrates and hypothetical myrcene degradation products in the model the measured  $k(\text{OH})$  as well as the time series of the measured NO and NO<sub>2</sub> concentration could be reproduced well. Analogous to the MCM models of the other three monoterpenes the concentration of HO<sub>2</sub> is underestimated by the myrcene model.

The results of the model studies are supported by a model independent investigation of the OH budget. For the investigation all measured OH production terms were compared to the measured OH destruction. Within the limits of accuracy of all instruments the OH budget is balanced for all investigated terpenoid species. Additional OH recycling or primary OH production can therefore be excluded.

The comparison of the findings gained in the chamber study with the BEACHON-ROCS field campaign (Manitou Experimental Forest Colorado, USA) showed the relevance of the results for monoterpene oxidation in coniferous forests. Similar to the chamber experiments conducted in SAPHIR the measured OH and HO<sub>2</sub> concentrations in a MBO and monoterpene dominated atmosphere were strongly underestimated by MCM simulations. SAPHIR chamber studies are supporting the hypothesis of a photolytic HO<sub>2</sub> source proposed by Kim et al. (2013).

A sensitivity study showed that the high HO<sub>2</sub> concentrations measured in SAPHIR cannot be explained by a disregarded RO<sub>2</sub> interference in the HO<sub>2</sub> channel of the LIF instrument. The assumption of increased photolysis frequencies for all  $\alpha$ -pinene degradation products showed that the agreement of measured and modelled k(OH), OH and HO<sub>2</sub> can be improved by this model modification. All observed discrepancies between model and measurements in the monoterpene experiments can be improved simultaneously by this assumption. The unexplained high formation of CO during the monoterpene experiments is probably an additional indicator for the photolysis of terpene degradation products.

In summary, the investigation of the photochemical degradation of monoterpenes in SAPHIR makes clear that the radical chemistry involved in the degradation of these globally important VOCs is not well understood. The comparison between the MCM simulations and the chamber study conducted in SAPHIR showed the high uncertainty of the monoterpene degradation mechanisms concerning the formed monoterpene degradation products and their ability to form HO<sub>2</sub> by photolysis. To further investigate the degradation mechanisms of monoterpenes in future experiments the reliable identification and quantification of oxygenated degradation products is of highest importance. Furthermore the HO<sub>2</sub> formation through the photolysis of aldehyde products of monoterpenes should be further investigated with regard to a connection with the formation of CO.

## 11.Literaturverzeichnis

Alvarado, A., Tuazon, E.C., M. Aschmann, S., Arey, J., Atkinson, R., 1999. Products and mechanisms of the gas-phase reactions of OH radicals and O<sub>3</sub> with 2-methyl-3-buten-2-ol. *Atmospheric Environment* 33, 2893-2905.

Arey, J., Aschmann, S.M., Kwok, E.S.C., Atkinson, R., 2001. Alkyl Nitrate, Hydroxyalkyl Nitrate, and Hydroxycarbonyl Formation from the NO<sub>x</sub>-Air Photooxidations of C5-C8 n-Alkanes. *The Journal of Physical Chemistry A* 105, 1020-1027.

Arey, J., Atkinson, R., Aschmann, S.M., 1990. Product study of the gas-phase reactions of monoterpenes with the OH radical in the presence of NO<sub>x</sub>. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 95, 18539-18546.

Arnts, R.R., 2010. Evaluation of adsorbent sampling tube materials and Tenax-TA for analysis of volatile biogenic organic compounds. *Atmospheric Environment* 44, 1579-1584.

Aschmann, S.M., Arey, J., Atkinson, R., 2002. OH radical formation from the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with a series of terpenes. *Atmospheric Environment* 36, 4347-4355.

Aschmann, S.M., Reisseil, A., Atkinson, R., Arey, J., 1998. Products of the gas phase reactions of the OH radical with  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene in the presence of NO. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 103, 25553-25561.

Atkinson, R., Arey, J., 2003. Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. *Atmospheric Environment* 37, Supplement 2, 197-219.

Atkinson, R., Aschmann, S., 1993. Atmospheric chemistry of the monoterpene reaction products nopinone, camphenilone, and 4-acetyl-1-methylcyclohexene. *Journal of Atmospheric Chemistry* 16, 337-348.

Atkinson, R., Aschmann, S.M., Pitts, J.N., 1986. Rate constants for the gas-phase reactions of the OH radical with a series of monoterpenes at 294  $\pm$  1 K. *Int. J. Chem. Kinet.* 18, 287-299.

Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Crowley, J.N., Hampson, R.F., Hynes, R.G., Jenkin, M.E., Rossi, M.J., Troe, J., Subcommittee, I., 2006. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II - gas phase reactions of organic species. *Atmos. Chem. Phys.* 6, 3625-4055.

Baasandorj, M., Stevens, P.S., 2007. Experimental and Theoretical Studies of the Kinetics of the Reactions of OH and OD with 2-Methyl-3-buten-2-ol between 300 and 415 K at Low Pressure. *The Journal of Physical Chemistry A* 111, 640-649.

Baker, J., Arey, J., Atkinson, R., 2004. Kinetics of the Gas-Phase Reactions of OH Radicals, NO<sub>3</sub> Radicals and O<sub>3</sub> with Three C7-Carbonyls Formed From The Atmospheric Reactions of Myrcene, Ocimene and Terpinolene. *Journal of Atmospheric Chemistry* 48, 241-260.

Barker, J., 1999. *Mass Spectrometry*, 2 ed. John Wiley & Sons Ltd, Chichester.

Böge, O., Mutzel, A., Iinuma, Y., Yli-Pirilä, P., Kahnt, A., Joutsensaari, J., Herrmann, H., 2013. Gas-phase products and secondary organic aerosol formation from the ozonolysis and photooxidation of myrcene. *Atmospheric Environment* 79, 553-560.

Bohn, B., Zilken, H., 2005. Model-aided radiometric determination of photolysis frequencies in a sunlit atmosphere simulation chamber. *Atmos. Chem. Phys.* 5, 191-206.

- Brauers, T., Rohrer, F., 1999. Easy AtmoSpheric chemistrY, [http://www.fz-juelich.de/iek/iek-8/EN/Expertise/Infrastructure/SAPHIR/Easy/Easy\\_pdf.pdf?\\_\\_blob=publicationFile](http://www.fz-juelich.de/iek/iek-8/EN/Expertise/Infrastructure/SAPHIR/Easy/Easy_pdf.pdf?__blob=publicationFile).
- Calogirou, A., Jensen, N.R., Nielsen, C.J., Kotzias, D., Hjorth, J., 1998. Gas-Phase Reactions of Nopinone, 3-Isopropenyl-6-oxo-heptanal, and 5-Methyl-5-vinyltetrahydrofuran-2-ol with OH, NO<sub>3</sub>, and Ozone. *Environmental Science & Technology* 33, 453-460.
- Calogirou, A., Larsen, B.R., Kotzias, D., 1999. Gas-phase terpene oxidation products: a review. *Atmospheric Environment* 33, 1423-1439.
- Calvert, J.G., Atkinson, R., Kerr, J.A., Madronich, S., Moortgat, G.K., Wallington, T.J., Yarwood, G., 2000. The mechanisms of atmospheric oxidation of the alkenes. Oxford University Press, New York.
- Capouet, M., Peeters, J., Nozière, B., Müller, J.F., 2004. Alpha-pinene oxidation by OH: simulations of laboratory experiments. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 4, 4039-4103.
- Carrasco, N., Doussin, J.F., O'Connor, M., Wenger, J.C., Picquet-Varrault, B., Durand-Jolibois, R., Carlier, P., 2007. Simulation Chamber Studies of the Atmospheric Oxidation of 2-Methyl-3-Buten-2-ol: Reaction with Hydroxyl Radicals and Ozone Under a Variety of Conditions. *Journal of Atmospheric Chemistry* 56, 33-55.
- Chuong, B., Davis, M., Edwards, M., Stevens, P.S., 2002. Measurements of the kinetics of the OH +  $\alpha$ -pinene and OH +  $\beta$ -pinene reactions at low pressure. *Int. J. Chem. Kinet.* 34, 300-308.
- Coeur, C., Jacob, V., Denis, I., Foster, P., 1997. Decomposition of  $\alpha$ -pinene and sabinene on solid sorbents, tenax TA and carboxen. *Journal of Chromatography A* 786, 185-187.
- Crosson, E.R., 2008. A cavity ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon dioxide, and water vapor. *Appl. Phys. B* 92, 403-408.
- Dash, M.R., Rajakumar, B., 2013. Experimental and theoretical rate coefficients for the gas phase reaction of  $\beta$ -Pinene with OH radical. *Atmospheric Environment*.
- Davis, M.E., Talukdar, R.K., Notte, G., Ellison, G.B., Burkholder, J.B., 2007. Rate Coefficients for the OH + Pinonaldehyde (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>) Reaction between 297 and 374 K. *Environmental Science & Technology* 41, 3959-3965.
- Davis, M.E., Tapscott, C., Stevens, P.S., 2005. Measurements of the kinetics of the OH-initiated oxidation of  $\beta$ -pinene: Radical propagation in the OH +  $\beta$ -pinene + O<sub>2</sub> + NO reaction system. *Int. J. Chem. Kinet.* 37, 522-531.
- Dettmer, K., Engewald, W., 2002. Adsorbent materials commonly used in air analysis for adsorptive enrichment and thermal desorption of volatile organic compounds. *Anal. Bioanal. Chem.* 373, 490-500.
- Dorn, H.P., Brandenburger, U., Brauers, T., Hausmann, M., Ehhalt, D.H., 1996. In-situ detection of tropospheric OH radicals by folded long-path laser absorption. Results from the POPCORN Field Campaign in August 1994. *Geophysical Research Letters* 23, 2537-2540.
- Eddingsaas, N.C., Loza, C.L., Yee, L.D., Seinfeld, J.H., Wennberg, P.O., 2012.  $\alpha$ -pinene photooxidation under controlled chemical conditions – Part 1: Gas-phase composition in low- and high-NO<sub>x</sub> environments. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 6489-6504.
- Fantechi, G., Jensen, N.R., Hjorth, J., Peeters, J., 1998a. Determination of the rate constants for the gas-phase reactions of methyl butenol with OH radicals, ozone, NO<sub>3</sub> radicals, and Cl atoms. *Int. J. Chem. Kinet.* 30, 589-594.

- Fantechi, G., Jensen, N.R., Hjorth, J., Peeters, J., 1998b. Mechanistic studies of the atmospheric oxidation of methyl butenol by OH radicals, ozone and NO<sub>3</sub> radicals. *Atmospheric Environment* 32, 3547-3556.
- Fastyn, P., Kornacki, W., Kardas, M., Gawłowski, J., Niedzielski, J., 2003. Adsorption of water vapour from humid air in carbon molecular sieves: Carbosieve S-III and Carboxens 569, 1000 and 1001. *Analyst* 128, 198-203.
- Ferronato, C., Orlando, J.J., Tyndall, G.S., 1998. Rate and mechanism of the reactions of OH and Cl with 2-methyl-3-buten-2-ol. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 103, 25579-25586.
- Finlayson-Pitts, B.J., Pitts, J., 2000. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*. Academic Press.
- Fuchs, H., Acir, I.H., Bohn, B., Brauers, T., Dorn, H.P., Häseler, R., Hofzumahaus, A., Holland, F., Li, X., Lu, K., Lutz, A., Kaminski, M., Nehr, S., Rohrer, F., Tillmann, R., Wegener, R., Wahner, A., eingereicht 2014. OH regeneration from methacrolein oxidation investigated in the atmosphere simulation chamber SAPHIR. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*
- Fuchs, H., Bohn, B., Hofzumahaus, A., Holland, F., Lu, K.D., Nehr, S., Rohrer, F., Wahner, A., 2011. Detection of HO<sub>2</sub> by laser-induced fluorescence: calibration and interferences from RO<sub>2</sub> radicals. *Atmos. Meas. Tech.* 4, 1209-1225.
- Fuchs, H., Dorn, H.P., Bachner, M., Bohn, B., Brauers, T., Gomm, S., Hofzumahaus, A., Holland, F., Nehr, S., Rohrer, F., Tillmann, R., Wahner, A., 2012. Comparison of OH concentration measurements by DOAS and LIF during SAPHIR chamber experiments at high OH reactivity and low NO concentration. *Atmos. Meas. Tech.* 5, 1611-1626.
- Fuchs, H., Hofzumahaus, A., Rohrer, F., Bohn, B., Brauers, T., Dorn, H.P., Häseler, R., Holland, F., Kaminski, M., Li, X., Lu, K., Nehr, S., Tillmann, R., Wegener, R., Wahner, A., 2013. Experimental evidence for efficient hydroxyl radical regeneration in isoprene oxidation. *Nature Geosci* advance online publication, 12.
- Fuchs, H., Holland, F., Hofzumahaus, A., 2008. Measurement of tropospheric RO<sub>2</sub> and HO<sub>2</sub> radicals by a laser-induced fluorescence instrument. *Review of Scientific Instruments* 79, 084104.
- Galloway, M.M., Huisman, A.J., Yee, L.D., Chan, A.W.H., Loza, C.L., Seinfeld, J.H., Keutsch, F.N., 2011. Yields of oxidized volatile organic compounds during the OH radical initiated oxidation of isoprene, methyl vinyl ketone, and methacrolein under high-NO<sub>x</sub> conditions. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 10779-10790.
- Gawrys, M., Fastyn, P., Gawłowski, J., Gierczak, T., Niedzielski, J., 2001. Prevention of water vapour adsorption by carbon molecular sieves in sampling humid gases. *Journal of Chromatography A* 933, 107-116.
- Gill, K.J., Hites, R.A., 2002. Rate Constants for the Gas-Phase Reactions of the Hydroxyl Radical with Isoprene,  $\alpha$ - and  $\beta$ -Pinene, and Limonene as a Function of Temperature. *The Journal of Physical Chemistry A* 106, 2538-2544.
- Grimsrud, E.P., Westberg, H.H., Rasmussen, R.A., 1975. *Int. J. Chem. Kinet., Symp.*
- Gu, C.-L., Rynard, C.M., Hendry, D.G., Mill, T., 1984. OH radical oxidation of  $\alpha$ -pinene Report to US Environmental Protection Agency, Grant R8081-10010. SRI International, Menlo Park, CA.

- Guenther, A.B., Jiang, X., Heald, C.L., Sakulyanontvittay, T., Duhl, T., Emmons, L.K., Wang, X., 2012. The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2.1): An extended and updated framework for modeling biogenic emissions. *Geoscientific Model Development* 5, 1471-1492.
- Hakola, H., Arey, J., Aschmann, S., Atkinson, R., 1994. Product formation from the gas-phase reactions of OH radicals and O<sub>3</sub> with a series of monoterpenes. *Journal of Atmospheric Chemistry* 18, 75-102.
- Hard, T.M., O'Brien, R.J., Chan, C.Y., Mehrabzadeh, A.A., 1984. Tropospheric free radical determination by fluorescence assay with gas expansion. *Environmental Science & Technology* 18, 768-777.
- Harris, D.C., 2006. *Quantitative Chemical Analysis*, 7 ed. W. H. Freeman & Co Ltd, New York.
- Hatakeyama, S., Izumi, K., Fukuyama, T., Akimoto, H., Washida, N., 1991. Reactions of OH with  $\alpha$ -pinene and  $\beta$ -pinene in air: Estimate of global CO production from the atmospheric oxidation of terpenes. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 96, 947-958.
- Hausmann, M., Brandenburger, U., Brauers, T., Dorn, H.-P., 1997. Detection of tropospheric OH radicals by long-path differential-optical-absorption spectroscopy: Experimental setup, accuracy, and precision. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 102, 16011-16022.
- Heland, J., Kleffmann, J., Kurtenbach, R., Wiesen, P., 2001. A New Instrument To Measure Gaseous Nitrous Acid (HONO) in the Atmosphere. *Environmental Science & Technology* 35, 3207-3212.
- Hellén, H., Kuronen, P., Hakola, H., 2012. Heated stainless steel tube for ozone removal in the ambient air measurements of mono- and sesquiterpenes. *Atmospheric Environment* 57, 35-40.
- Helmig, D., 1997. Ozone removal techniques in the sampling of atmospheric volatile organic trace gases. *Atmospheric Environment* 31, 3635-3651.
- Helmig, D., Vierling, L., 1995. Water-adsorption capacity of the solid adsorbents Tenax-TA, Tenax-GR, Carbotrap, Carbotrap-C, Carbosieve SIII, and Carboxen-569 and water management techniques for the atmospheric sampling of volatile organic trace gases. *Anal. Chem.* 67, 4380-4386.
- Herrmann, A., 2010. *The Chemistry and Biology of Volatiles*. Wiley.
- Hites, R.A., Turner, A.M., 2009. Rate constants for the gas-phase  $\beta$ -myrcene + OH and isoprene + OH reactions as a function of temperature. *Int. J. Chem. Kinet.* 41, 407-413.
- Hofzumahaus, A., Aschmutat, U., Hessling, M., Holland, F., Ehhalt, D.H., 1996. The measurement of tropospheric OH radicals by laser-induced fluorescence spectroscopy during the POPCORN field campaign. *Geophysical Research Letters* 23, 2541-2544.
- Hofzumahaus, A., Rohrer, F., Lu, K., Bohn, B., Brauers, T., Chang, C.-C., Fuchs, H., Holland, F., Kita, K., Kondo, Y., Li, X., Lou, S., Shao, M., Zeng, L., Wahner, A., Zhang, Y., 2009. Amplified Trace Gas Removal in the Troposphere. *Science* 324, 1702-1704.
- Holland, F., Hessling, M., Hofzumahaus, A., 1995. In Situ Measurement of Tropospheric OH Radicals by Laser-Induced Fluorescence - A Description of the KFA Instrument. *Journal of the Atmospheric Sciences* 52, 3393-3401.
- Imamura, T., Iida, Y., Obi, K., Nagatani, I., Nakagawa, K., Patroescu-Klotz, I., Hatakeyama, S., 2004. Rate coefficients for the gas-phase reactions of OH radicals with methylbutenols at 298 K. *Int. J. Chem. Kinet.* 36, 379-385.

IUPAC, 2012a. Data Sheet HO<sub>x</sub>\_VOC9, in: [http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/datasheets/pdf/HOx\\_VOC9\\_HO\\_apinene.pdf](http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/datasheets/pdf/HOx_VOC9_HO_apinene.pdf) (Ed.).

IUPAC, 2012b. Data Sheet HO<sub>x</sub>\_VOC22, [http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/datasheets/pdf/HOx\\_VOC22\\_HO\\_pinon.pdf](http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/datasheets/pdf/HOx_VOC22_HO_pinon.pdf).

IUPAC, 2012c. Data Sheet HO<sub>x</sub>\_VOC29, [http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/datasheets/pdf/HOx\\_VOC29\\_HO\\_2M3buten2ol.pdf](http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/datasheets/pdf/HOx_VOC29_HO_2M3buten2ol.pdf).

Jaoui, M., Kamens, R.M., 2003. Gas phase photolysis of pinonaldehyde in the presence of sunlight. *Atmospheric Environment* 37, 1835-1851.

Jayne, J.T., Leard, D.C., Zhang, X., Davidovits, P., Smith, K.A., Kolb, C.E., Worsnop, D.R., 2000. Development of an Aerosol Mass Spectrometer for Size and Composition Analysis of Submicron Particles. *Aerosol Science and Technology* 33, 49-70.

Jenkin, M.E., Saunders, S.M., Pilling, M.J., 1997. The tropospheric degradation of volatile organic compounds: A protocol for mechanism development. *Atmospheric Environment* 31, 81-104.

Jordan, A., Haidacher, S., Hanel, G., Hartungen, E., Märk, L., Seehauser, H., Schottkowsky, R., Sulzer, P., Märk, T.D., 2009. A high resolution and high sensitivity proton-transfer-reaction time-of-flight mass spectrometer (PTR-TOF-MS). *International Journal of Mass Spectrometry* 286, 122-128.

Jorgensen, A.D., Picel, K.C., Stamoudis, V.C., 1990. Prediction of gas chromatography flame ionization detector response factors from molecular structures. *Anal. Chem.* 62, 683-689.

Kamens, R.M., Jaoui, M., 2001. Modeling Aerosol Formation from  $\alpha$ -Pinene + NO<sub>x</sub> in the Presence of Natural Sunlight Using Gas-Phase Kinetics and Gas-Particle Partitioning Theory. *Environmental Science & Technology* 35, 1394-1405.

Karbiwnyk, C.M., Mills, C.S., Helmig, D., Birks, J.W., 2002. Minimization of water vapor interference in the analysis of non-methane volatile organic compounds by solid adsorbent sampling. *Journal of Chromatography A* 958, 219-229.

Kelly, T.J., Fortune, C.R., 1994. Continuous Monitoring of Gaseous Formaldehyde Using an Improved Fluorescence Approach. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 54, 249-263.

Kim, D., Stevens, P.S., Hites, R.A., 2010. Rate Constants for the Gas-Phase Reactions of OH and O<sub>3</sub> with  $\beta$ -Ocimene,  $\beta$ -Myrcene, and  $\alpha$ - and  $\beta$ -Farnesene as a Function of Temperature. *The Journal of Physical Chemistry A* 115, 500-506.

Kim, J.-C., Kim, K.-J., Kim, D.-S., Han, J.-S., 2005. Seasonal variations of monoterpene emissions from coniferous trees of different ages in Korea. *Chemosphere* 59, 1685-1696.

Kim, S., Wolfe, G.M., Mauldin, L., Cantrell, C., Guenther, A., Karl, T., Turnipseed, A., Greenberg, J., Hall, S.R., Ullmann, K., Apel, E., Hornbrook, R., Kajii, Y., Nakashima, Y., Keutsch, F.N., DiGangi, J.P., Henry, S.B., Kaser, L., Schnitzhofer, R., Graus, M., Hansel, A., Zheng, W., Flocke, F.F., 2013. Evaluation of HO<sub>x</sub> sources and cycling using measurement-constrained model calculations in a 2-methyl-3-butene-2-ol (MBO) and monoterpene (MT) dominated ecosystem. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 2031-2044.

Kleindienst, T.E., Harris, G.W., Pitts, J.N., 1982. Rates and temperature dependences of the reaction of hydroxyl radical with isoprene, its oxidation products, and selected terpenes. *Environmental Science & Technology* 16, 844-846.



Kofahl, C., 2012. Hochempfindliche Bestimmung der organischen und anorganischen Kohlenstoff-Fraktion in Feinstaubproben mittels CRD-Spektroskopie, FZJ, Institut für Energie und Klima 8. FH Aachen, Campus Jülich, Jülich.

Komenda, M., Schaub, A., Koppmann, R., 2003. Description and characterization of an on-line system for long-term measurements of isoprene, methyl vinyl ketone, and methacrolein in ambient air. *Journal of Chromatography A* 995, 185-201.

Koppmann, R., 2008. *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*. Wiley.

Koppmann, R., Johnen, F.J., Khedim, A., Rudolph, J., Wedel, A., Wiards, B., 1995. The influence of ozone on light nonmethane hydrocarbons during cryogenic preconcentration. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 100, 11383-11391.

Kromidas, S., 1999. *Validierung in der Analytik*, 1 ed. Wiley-VCH, Brisbane, Singapore, Toronto.

Kwok, E.S.C., Atkinson, R., 1995. Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: An update. *Atmospheric Environment* 29, 1685-1695.

Lee, A., Goldstein, A.H., Keywood, M.D., Gao, S., Varutbangkul, V., Bahreini, R., Ng, N.L., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2006. Gas-phase products and secondary aerosol yields from the ozonolysis of ten different terpenes. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 111.

Lelieveld, J., Butler, T.M., Crowley, J.N., Dillon, T.J., Fischer, H., Ganzeveld, L., Harder, H., Lawrence, M.G., Martinez, M., Taraborrelli, D., Williams, J., 2008. Atmospheric oxidation capacity sustained by a tropical forest. *Nature* 452, 737-740.

Librando, V., Tringali, G., 2005. Atmospheric fate of OH initiated oxidation of terpenes. Reaction mechanism of  $\alpha$ -pinene degradation and secondary organic aerosol formation. *Journal of Environmental Management* 75, 275-282.

Lou, S., Holland, F., Rohrer, F., Lu, K., Bohn, B., Brauers, T., Chang, C.C., Fuchs, H., Haeseler, R., Kita, K., Kondo, Y., Li, X., Shao, M., Zeng, L., Wahner, A., Zhang, Y., Wang, W., Hofzumahaus, A., 2010. Atmospheric OH reactivities in the Pearl River Delta - China in summer 2006: measurement and model results. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 11243-11260.

MCM, 2012. Master Chemical Mechanism 3.2, <http://mcm.leeds.ac.uk/MCM/home.htm>.

McNair, H.M., Miller, J.M., 2009. *Basic Gas Chromatography*, 2 ed. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, pp. 104-128.

Misztal, P.K., Heal, M.R., Nemitz, E., Cape, J.N., 2012. Development of PTR-MS selectivity for structural isomers: Monoterpenes as a case study. *International Journal of Mass Spectrometry* 310, 10-19.

Montenegro, A., Ishibashi, J.S.A., Lam, P., Li, Z., 2012. Kinetics Study of Reactions of  $\alpha$ -Pinene and  $\beta$ -Pinene with Hydroxyl Radical at 1–8 Torr and 240–340 K Using the Relative Rate/Discharge Flow/Mass Spectrometry Method. *The Journal of Physical Chemistry A* 116, 12096-12103.

Nozière, B., Barnes, I., 1998. Evidence for formation of a PAN analogue of pinonic structure and investigation of its thermal stability. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 103, 25587-25597.

Nozière, B., Barnes, I., Becker, K.-H., 1999. Product study and mechanisms of the reactions of  $\alpha$ -pinene and of pinonaldehyde with OH radicals. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 104, 23645-23656.

- O'Brien, J.M., Czuba, E., Hastie, D.R., Francisco, J.S., Shepson, P.B., 1998. Determination of the Hydroxy Nitrate Yields from the Reaction of  $C_2-C_6$  Alkenes with OH in the Presence of NO. *The Journal of Physical Chemistry A* 102, 8903-8908.
- Orlando, J.J., Nozière, B., Tyndall, G.S., Orzechowska, G.E., Paulson, S.E., Rudich, Y., 2000. Product studies of the OH- and ozone-initiated oxidation of some monoterpenes. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 105, 11561-11572.
- Orlando, J.J., Tyndall, G.S., 2012. Laboratory studies of organic peroxy radical chemistry: an overview with emphasis on recent issues of atmospheric significance. *Chemical Society Reviews* 41, 6294-6317.
- Papagni, C., Arey, J., Atkinson, R., 2001. Rate constants for the gas-phase reactions of OH radicals with a series of unsaturated alcohols. *Int. J. Chem. Kinet.* 33, 142-147.
- Paulot, F., Crounse, J.D., Kjaergaard, H.G., Kürten, A., St. Clair, J.M., Seinfeld, J.H., Wennberg, P.O., 2009. Unexpected Epoxide Formation in the Gas-Phase Photooxidation of Isoprene. *Science* 325, 730-733.
- Peeters, J., Müller, J.-F., 2010. HO<sub>x</sub> radical regeneration in isoprene oxidation via peroxy radical isomerisations. II: experimental evidence and global impact. *Physical Chemistry Chemical Physics* 12, 14227-14235.
- Piccot, S.D., Watson, J.J., Jones, J.W., 1992. A global inventory of volatile organic compound emissions from anthropogenic sources. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 97, 9897-9912.
- Poppe, D., Brauers, T., Dorn, H.P., Karl, M., Mentel, T., Schlosser, E., Tillmann, R., Wegener, R., Wahner, A., 2007. OH-initiated degradation of several hydrocarbons in the atmosphere simulation chamber SAPHIR. *Journal of Atmospheric Chemistry* 57, 203-214.
- Reissell, A., Aschmann, S.M., Atkinson, R., Arey, J., 2002. Products of the OH radical- and O<sub>3</sub>-initiated reactions of myrcene and ocimene. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 107, ACH 3-1-ACH 3-6.
- Reissell, A., Harry, C., Aschmann, S.M., Atkinson, R., Arey, J., 1999. Formation of acetone from the OH radical- and O<sub>3</sub>-initiated reactions of a series of monoterpenes. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 104, 13869-13879.
- Rickard, A.R., Johnson, D., McGill, C.D., Marston, G., 1999. OH Yields in the Gas-Phase Reactions of Ozone with Alkenes. *The Journal of Physical Chemistry A* 103, 7656-7664.
- Rohrer, F., Bohn, B., Brauers, T., Brüning, D., Johnen, F.J., Wahner, A., Kleffmann, J., 2005. Characterisation of the photolytic HONO-source in the atmosphere simulation chamber SAPHIR. *Atmos. Chem. Phys.* 5, 2189-2201.
- Rohrer, F., Brüning, D., 1992. Surface NO and NO<sub>2</sub> mixing ratios measured between 30° N and 30° S in the Atlantic region. *Journal of Atmospheric Chemistry* 15, 253-267.
- Rudich, Y., Talukdar, R., Burkholder, J.B., Ravishankara, A.R., 1995. Reaction of Methylbutenol with the OH Radical: Mechanism and Atmospheric Implications. *The Journal of Physical Chemistry* 99, 12188-12194.
- Ruppert, L., Becker, K.H., Nozière, B., Spittler, M., 1999. Development of Monoterpene Oxidation Mechanisms: Results from Laboratory and Smog Chamber Studies. *Transport and Chemical Transformation in the Troposphere. Proceedings of the EUROTRAC-2 Symposium '98* 28, 63-68.

Saunders, S.M., Jenkin, M.E., Derwent, R.G., Pilling, M.J., 2003. Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds. *Atmos. Chem. Phys.* 3, 161-180.

Schlosser, E., Bohn, B., Brauers, T., Dorn, H.P., Fuchs, H., Haseler, R., Hofzumahaus, A., Holland, F., Rohrer, F., Rupp, L.O., Siese, M., Tillmann, R., Wahner, A., 2007. Intercomparison of two hydroxyl radical measurement techniques at the atmosphere simulation chamber SAPHIR. *Journal of Atmospheric Chemistry* 56, 187-205.

Schlosser, E., Brauers, T., Dorn, H.P., Fuchs, H., Haseler, R., Hofzumahaus, A., Holland, F., Wahner, A., Kanaya, Y., Kajii, Y., Miyamoto, K., Nishida, S., Watanabe, K., Yoshino, A., Kubistin, D., Martinez, M., Rudolf, M., Harder, H., Berresheim, H., Elste, T., Plass-Dulmer, C., Stange, G., Schurath, U., 2009. Technical Note: Formal blind intercomparison of OH measurements: results from the international campaign HOxComp. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 7923-7948.

Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics From Air Pollution to Climate Change*, 2 ed. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken.

Silva, G.d., Graham, C., Wang, Z.-F., 2009. Unimolecular  $\beta$ -Hydroxyperoxy Radical Decomposition with OH Recycling in the Photochemical Oxidation of Isoprene. *Environmental Science & Technology* 44, 250-256.

Sioutas, C., 1999. Evaluation of the Measurement Performance of the Scanning Mobility Particle Sizer and Aerodynamic Particle Sizer. *Aerosol Science and Technology* 30, 84-92.

Spittler, M., 2001. Untersuchungen zur troposphärischen Oxidation von Limonen: Produktanalysen, Aerosolbildung und Photolyse von Produkten. Doktorarbeit, Universität Wuppertal.

Stockwell, W.R., Kirchner, F., Kuhn, M., Seefeld, S., 1997. A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 102, 25847-25879.

Stolle, A., Brauns, C., Nüchter, M., Ondruschka, B., Bonrath, W., Findeisen, M., 2006. Thermal Behaviour of Selected C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> Monoterpenes. *European Journal of Organic Chemistry* 2006, 3317-3325.

Tillmann, R., 2008. Bildung sekundärer organischer Aerosole durch die Oxidation von Monoterpenen: Ein massenspektrometrischer Ansatz zur Auswertung von Atmosphären-Simulationskammer Experimenten, FZJ, Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre, Troposphäre Wuppertal. Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal.

Todd, A.D., Bielawski, C.W., 2013. Graphite oxide activated zeolite NaY: applications in alcohol dehydration. *Catalysis Science & Technology* 3, 135-139.

Vereecken, L., Muller, J.F., Peeters, J., 2007. Low-volatility poly-oxygenates in the OH-initiated atmospheric oxidation of  $\alpha$ -pinene: impact of non-traditional peroxy radical chemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics* 9, 5241-5248.

Vereecken, L., Peeters, J., 2012. A theoretical study of the OH-initiated gas-phase oxidation mechanism of  $\beta$ -pinene (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>): first generation products. *Physical Chemistry Chemical Physics* 14, 3802-3815.

Wegener, R., Brauers, T., Koppmann, R., Rodriguez Bares, S., Rohrer, F., Tillmann, R., Wahner, A., Hansel, A., Wisthaler, A., 2007. Simulation chamber investigation of the reactions of ozone with short-chained alkenes. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 112.

Whalley, L.K., Edwards, P.M., Furneaux, K.L., Goddard, A., Ingham, T., Evans, M.J., Stone, D., Hopkins, J.R., Jones, C.E., Karunaharan, A., Lee, J.D., Lewis, A.C., Monks, P.S., Moller, S.J., Heard, D.E., 2011. Quantifying the magnitude of a missing hydroxyl radical source in a tropical rainforest. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 7223-7233.

Winer, A.M., Lloyd, A.C., Darnall, K.R., Pitts, J.N., 1976. Relative rate constants for the reaction of the hydroxyl radical with selected ketones, chloroethenes, and monoterpene hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry* 80, 1635-1639.

Wisthaler, A., Jensen, N.R., Winterhalter, R., Lindinger, W., Hjorth, J., 2001. Measurements of acetone and other gas phase product yields from the OH-initiated oxidation of terpenes by proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS). *Atmospheric Environment* 35, 6181-6191.

Woolfenden, E., 2010. Sorbent-based sampling methods for volatile and semi-volatile organic compounds in air. Part 2. Sorbent selection and other aspects of optimizing air monitoring methods. *Journal of Chromatography A* 1217, 2685-2694.

## 12. Abkürzungsverzeichnis

AD	Außendurchmesser
AMS	Aerosol Mass Spectrometer
CIMS	Chemical Ionisation Mass Spectrometry
CL	Chemilumineszenz
CPC	Condensed Particle Counter
CRDS	Cavity Ring-down Spectroscopy
DOAS	Differential Optical Absorption Spectroscopy
EC	elementarer Kohlenstoff
FID	Flammionisationsdetektor
FP/LIF	Flash photolysis/ laser induced fluorescence
GC	Gaschromatograph
HONO	salpetrige Säure
ISTD	Interner Standard
k(OH)	inverse OH-Lebensdauer
LIF	Laser Induced Fluorescence
LOPAP	Long Path Absorption Photometry
MBO	2-Methyl-3-buten-2-ol
MFC	Massenflussregler
MS	Massenspektrometer
MSD	massenspektrometrischer Detektor
NO <sub>x</sub>	Summe NO, NO <sub>2</sub>
NWG	Nachweisgrenze
OC	organischer Kohlenstoff
OVOC	oxigenierte flüchtige organische Verbindung
PAN	Peroxyacetylnitrat
RGA	Reduction Gas Analyser
RH	relative Luftfeuchte
RO <sub>2</sub>	Alkylperoxyradikal
SIM	Single Ion Monitoring
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
SR	Spektralradiometer
USA	Ultraschallanemometer
VOC	flüchtige organische Verbindung (volatile organic compound)

### 13. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Strukturelle Einteilung der während der Messkampagne untersuchten Modellsubstanzen $\alpha$ -Pinen, $\beta$ -Pinen, Limonen, Myrcen und 2-Methyl-3-buten-2- ol .....	3
Abbildung 2: Schematischer Abbau eines VOCs mit OH in Gegenwart von NO unter Einbeziehung aller Radikalquellen und Senken .....	7
Abbildung 3: Ozonolyse von Terpenoiden (nach Tillmann (2008)).....	9
Abbildung 4: Schematischer Aufbau des VOC-Analysensystems für die Messkampagne, dargestellt sind die Probenentnahmestellen der beiden Gaschromatographen (GC 1 und GC 2) und des CO-Instruments, sowie die Zugabestellen für das NO- Prüfgas, den internen Standard und die zur Verdünnung verwendete synthetischen Luft. Über ein Ventil (V) kann der Probenluftstrom zwischen SAPHIR und der Mischkammer umgeschaltet werden.....	12
Abbildung 5: Flussschema der beiden verwendeten Gaschromatographen .....	15
Abbildung 6: Aufbau der beheizten Mischkammer zur Kalibrierung der beiden Gaschromatographen für die untersuchten VOC-Spezies. Sowohl der Gasstandard als auch die synthetische Luft werden über Massenflussregler (MFCs) dosiert.....	17
Abbildung 7: Kalibriergerade von $\beta$ -Pinen für GC/FID 2, berechnet über eine ungewichtete lineare Regression aus allen während der Kampagne gemessenen Kalibrierstufen.....	18
Abbildung 8: Strukturformel Tetrachlorethylen.....	21
Abbildung 9: Auftragung der berechneten Koeffizienten Q für zwei aufeinander folgende Messungen des MSD. In Messung 1 werden im Vergleich zu Messung 2 höhere Massen empfindlicher detektiert, erkennbar an höheren Quotienten Q für die Massen 128 und 166. ....	22
Abbildung 10: Darstellung aller Kalibriermessungen von $\beta$ -Pinen für GC/MS/FID2. Die Messungen des $\beta$ -Pinen-Standards sind für den MSD hervorgehoben. Die Peakflächenverhältnisse der Kalibrierstufen des $\beta$ -Pinen-Standards liegen signifikant unter denen des Multikomponentenstandards.....	23
Abbildung 11: Vergleich des Signals des ISTD im FID und MSD bei der Messung eines Einzelkomponentenstandards (27.08.2012 17:00 Uhr bis 28.08.2012 07:00 Uhr) und der darauffolgenden Messung eines Multikomponentenstandards (28.08.2012 ab 10:00 Uhr).....	24

Abbildung 12: Korrelation von MSD- und FID-Daten von GC 2 für drei Versuchstage während der Messkampagne 2013. Die gewundenen EI-Filamente der Massenspektrometer wurden vorher durch CI-Filamente ersetzt. Die Regressionsgerade wurde über eine ungewichtete lineare Regression berechnet. Die eingezeichneten Fehlerbalken zeigen die $1\sigma$ -Präzision der Datenpunkte. ....	25
Abbildung 13: Vergleich der angereicherten Wassermenge in Abhängigkeit der Adsorptionstemperatur .....	26
Abbildung 14: Wiederfindungsrate in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte für GC/FID1	27
Abbildung 15: Wiederfindungsrate in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte für GC/FID2	27
Abbildung 16: Mittlere Wiederfindung ungesättigter VOCs unter Verwendung verschiedener thermischer Ozonscriber (Tabelle 9).....	29
Abbildung 17: Mittlere Wiederfindung ungesättigter VOCs unter Anwendung chemischer Ozon-tation mittels NO.....	30
Abbildung 18: Beobachtete Zerfalls- und Isomerisierungsreaktionen von Monoterpenen und MBO .....	30
Abbildung 19: Detektierte Zersetzungsprodukte im Multikomponentenstandard .....	31
Abbildung 20: SAPHIR Atmosphärensimulationskammer im Forschungszentrum Jülich .....	34
Abbildung 21: Schematischer Aufbau der EC/OC-Apparatur zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts von Gasproben .....	38
Abbildung 22: Skalierungsfaktoren der Quellstärken für die parametrisierten Kammerquellen von HONO, Formaldehyd und Aceton im Jahr 2012 .....	39
Abbildung 23: Übersicht der gemessenen Radikal- und Spurengaskonzentrationen für das CO-Experiment vom 07.08.2012. Die Dunkelphasen des Experiments sind durch graue Farbbalken dargestellt. ....	45
Abbildung 24: Korrelation der beiden GC-Systeme für die verschiedenen Analyten während der Messkampagne 2012. Alle Regressionsgeraden wurden über einen ungewichteten linearen Fit bestimmt. Die eingezeichneten Fehlerbalken zeigen die $1\sigma$ -Präzision der Datenpunkte.....	49
Abbildung 25: Korrelation der beiden GC-Systeme für die Myrcenexperimente 2013. Die Regressionsgerade wurde über einen ungewichteten linearen Fit bestimmt. Die eingezeichneten Fehlerbalken zeigen die $1\sigma$ -Präzision der Datenpunkte. ....	50
Abbildung 26: Korrelation zwischen den über GC/FID 2 und dem PTRMS bestimmten VOC-Konzentrationen. Alle Regressionsgeraden wurden über einen ungewichteten linearen Fit bestimmt. Die eingezeichneten Fehlerbalken zeigen die $1\sigma$ -Präzision der Datenpunkte.....	53

- Abbildung 27: Korrelation zwischen den über GC/FID 1 und dem PTRMS bestimmten VOC-Konzentrationen. Alle Regressionsgeraden wurden über einen ungewichteten linearen Fit bestimmt. Die eingezeichneten Fehlerbalken zeigen die  $1\sigma$ -Präzision der Datenpunkte..... 54
- Abbildung 28: Korrelation der gemäß Gleichung 5.5 korrigierten Konzentrationen von Nopinon, Aceton und Formaldehyd mit der Konzentration des umgesetzten  $\beta$ -Pinens für das Experiment vom 12.08.2012 (1atm, 299-304K, 43-50% RH, [ $\beta$ -Pinen] 4 ppb, [ $O_3$ ] 3-18 ppb, [NO] 250-420 ppt). Aus den bestimmten Anstiegen ergeben sich die Produktausbeuten für Nopinon, Aceton und Formaldehyd. .... 62
- Abbildung 29: Zusammensetzung der Beiträge zur modellierten OH-Reaktivität für das unmodifizierte MCM-Modell S0 des Referenzexperiments..... 71
- Abbildung 30: Zusammensetzung der Beiträge zur modellierten Hintergrundreaktivität für das unmodifizierte MCM-Modell S0 des Referenzexperiments..... 72
- Abbildung 31: Referenzexperiment vom 25.08.2012 zum Abbau von CO und Methan, modelliert mit dem unmodifizierten MCM-Modell S0 ..... 73
- Abbildung 32: MCM für die Oxidation von MBO mit OH. Die Reaktionspfade der Reaktionen von MBOAO2 und MBOBO2 mit  $HO_2^-$  und  $RO_2^-$ -Radikalen werden aus Gründen der Vereinfachung nicht dargestellt..... 75
- Abbildung 33: VOC-Oxidationsexperiment vom 23.08.2012 zum Abbau von 2-Methyl-3-buten-2-ol, modelliert mit dem MCM-Modell S0 ..... 76
- Abbildung 34: Zusammensetzung der Beiträge zur modellierten OH-Reaktivität für das unmodifizierte MCM-Modell S0 von MBO. Der Beitrag von Glycoaldehyd und 2-Hydroxy-2-methylpropanal zu  $k(OH)$  ist im Term  $k(OH)$  Tochterprodukte zusammengefasst..... 77
- Abbildung 35: MCM für die Oxidation von  $\beta$ -Pinen mit OH. Die Reaktionspfade der Reaktionen von BPINAO2, BPINBO2 und BPINCO2 mit  $HO_2^-$  und  $RO_2^-$ -Radikalen werden aus Gründen der Vereinfachung nicht dargestellt. .... 79
- Abbildung 36: VOC-Oxidationsexperiment vom 27.08.2012 zum Abbau von  $\beta$ -Pinen, modelliert mit dem MCM-Modell S0, dem Modell S1 (reduzierte Geschwindigkeitskonstanten aller Primärprodukte) sowie dem Modell S2 (zusätzlicher Verlustterm für alle höhermolekularen Primärprodukte) ..... 81
- Abbildung 37: Zusammensetzung der Beiträge zur modellierten OH-Reaktivität für das unmodifizierte MCM-Modell S0 von  $\beta$ -Pinen ..... 83
- Abbildung 38: Korrelation der gemessenen Konzentration von Nopinon und  $CO_2$  in einem 3-tägigen Ausspülexperiment..... 84
- Abbildung 39: Von Vereecken und Peeters (2012) ergänzte Ringöffnungsreaktion zur besseren Beschreibung der gemessenen Nopinon- und Acetonausbeuten..... 85



Abbildung 40: VOC-Oxidationsexperiment vom 27.08.2012 zum Abbau von $\beta$ -Pinen, modelliert mit dem MCM-Modell S0, dem Modell S3 (geänderte Primärprodukte nach Vereecken und Peeters) sowie dem Modell S4 (Modell S3 mit vorgeschriebenen $\text{HO}_2$ ) .....	86
Abbildung 41: MCM für die Oxidation von Limonen mit OH. Die Reaktionspfade der Reaktionen von LIMAO <sub>2</sub> , LIMBO <sub>2</sub> und LIMCO <sub>2</sub> mit $\text{HO}_2^-$ und $\text{RO}_2^-$ -Radikalen werden aus Gründen der Vereinfachung nicht dargestellt. ....	89
Abbildung 42: Zusammensetzung der Beiträge zur modellierten OH-Reaktivität für das unmodifizierte MCM-Modell S0 von Limonen. Der Beitrag von Limononaldehyd und Limonaketon zu $k(\text{OH})$ ist im Term $k(\text{OH})$ Tochterprodukte zusammengefasst.....	90
Abbildung 43: VOC-Oxidationsexperiment vom 01.09.2012 zum Abbau von Limonen, modelliert mit dem MCM-Modell S0, dem Modell S1 (Peroxyacylnitrate bis auf PAN exkludiert, Geschwindigkeitskonstanten der OH-Reaktion der Abbauprodukte um Faktor 4 verringert) sowie dem Modell S2 (Modell S1 mit vorgeschriebenem $\text{HO}_2$ ) .....	91
Abbildung 44: Anteile von $\text{HO}_2$ (grün) und $\text{RO}_2$ (rot) am Modellparameter $\text{HO}_2^*$ für die Simulation des Limonenexperimentes mit dem unveränderten MCM-Modell S0 .....	92
Abbildung 45: Konzentration der vom LIF gemessenen $\text{RO}_2^-$ -Radikale und der laut MCM-Modell theoretisch messbaren $\text{RO}_2^-$ -Spezies $\text{RO}_2^*$ (rot) im Vergleich zum modellierten Gesamt- $\text{RO}_2$ (grün).....	92
Abbildung 46: Übersicht über die im Limonenexperiment vom 01.09.2012 gebildeten Stickstoffverbindungen für die Modellsimulation S0 .....	96
Abbildung 47: MCM für die Oxidation von $\alpha$ -Pinen mit OH. Die Reaktionspfade der Reaktionen von APINAO <sub>2</sub> , APINBO <sub>2</sub> und APINCO <sub>2</sub> mit $\text{HO}_2^-$ und $\text{RO}_2^-$ -Radikalen werden aus Gründen der Vereinfachung nicht dargestellt. ....	98
Abbildung 48: Übersicht aller vom Modell S0 berechneten Stickstoffverbindungen für das VOC-Oxidationsexperiment vom 30.08.2012.....	99
Abbildung 49: VOC-Oxidationsexperiment vom 30.08.2012 zum Abbau von $\alpha$ -Pinen, modelliert mit dem MCM-Modell S0, dem Modell S1 (Geschwindigkeitskonstanten der OH-Reaktion der Abbauprodukte um Faktor 2 verringert) sowie dem Modell S2 (Modell S1 mit vorgeschriebenem $\text{HO}_2$ ).....	100
Abbildung 50: Zusammensetzung der Beiträge zur modellierten OH-Reaktivität für das unmodifizierte MCM-Modell S0 von $\alpha$ -Pinen .....	101
Abbildung 51: Anteile von $\text{HO}_2$ und $\text{RO}_2$ am Modellparameter $\text{HO}_2^*$ für die Simulation des $\alpha$ -Pinen-Experiments mit dem angepassten MCM-Modell S1 .....	103

---

Abbildung 52: VOC-Oxidationsexperiment vom 30.08.2012 zum Abbau von $\alpha$ -Pinen, modelliert mit dem modifizierten MCM-Modell S1 unter Annahme einer $\text{HO}_2$ -Primärquelle (Modell S2), einer OH-Primärquelle (Modell S3) sowie einer zusätzlichen OH-Recyclingung (Modell S4).....	105
Abbildung 53: Schematischer Aufbau des Myrcen-Basismodells S0, basierend auf Literaturrecherchen zum atmosphärischen Abbau von Myrcen.....	109
Abbildung 54: VOC-Oxidationsexperiment vom 18.07.2013 zum Abbau von Myrcen, modelliert mit dem Myrcenbasismodell S0, dem ergänzten Myrcenmodell S1 (Bildung organischer Nitrate inkludiert und $k(\text{OH})$ angepasst) sowie dem Myrcenmodell S1 mit aufgeprägtem $\text{HO}_2$ (Modell S2) .....	111
Abbildung 55: Erweiterter Reaktionsmechanismus von Myrcen mit OH. Alle neu eingeführten Reaktionspfade sind mit blauen Pfeilen gekennzeichnet.....	113
Abbildung 56: Anteile von $\text{HO}_2$ und $\text{RO}_2$ am Modellparameter $\text{HO}_2^*$ für die Simulation des Myrcen-Experiments mit dem angepassten Box-Modell S1 .....	114
Abbildung 57: Zusammenstellung der gemessenen OH-Budgets aller im Abschnitt 6 diskutierten Experimenttage. Die gemessene OH-Destruktion $D_{\text{OH}}$ (schwarz) ist dazu zusammen mit der Summe der OH-Produktionsterme $P_{\text{OH}}$ (Anteile farblich hervorgehoben) dargestellt. ....	120
Abbildung 58: VOC-Oxidationsexperiment vom 30.08.2012 zum Abbau von $\alpha$ -Pinen, modelliert mit dem modifizierten MCM-Modell S1 sowie dem Modell S1 unter Annahme einer erhöhten $\text{RO}_2$ -Interferenz (Modell S4) sowie dem MCM-Basismodell S0 mit verstärkter Photolyse von $\alpha$ -Pinen-Abbauprodukten (Modell S5) .....	123

## 14. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Einteilung der Terpenoide in Strukturunterklassen .....	5
Tabelle 2: Mittlere Lebensdauer der bei der Messkampagne untersuchten VOCs mit OH und Ozon (übernommen aus Atkinson und Arey (2003)) .....	6
Tabelle 3: Substanzspezifische OH-Ausbeuten $\eta_{OH}$ der Ozonolyse der VOCs .....	10
Tabelle 4: Betriebsbedingungen der Thermodesorptions- und Kaltaufgabesysteme.....	14
Tabelle 5: Messbedingungen der beiden GC-Systeme .....	15
Tabelle 6: SIM-Fenster der beiden Massenspektrometer .....	16
Tabelle 7: Messbedingungen der Flammionisationsdetektoren .....	16
Tabelle 8: Nachweisgrenzen (NWG) und Verfahrensvariationskoeffizienten $\vartheta_{x0}$ für die gemessenen VOCs.....	19
Tabelle 9: Betriebsbedingungen Ozonscrubber .....	28
Tabelle 10: Versuchsbedingungen bei der Optimierung der Geräteparameter für die Messung von MBO .....	32
Tabelle 11: Liste der während der Messkampagne verwendeten Instrumente.....	36
Tabelle 12: Zeitauflösung und charakteristische Fehler der in der Messkampagne verwendeten Instrumente (übernommen von Fuchs et al. (eingereicht 2014)) .....	37
Tabelle 13: Experimentübersicht der Terpenkampagne 2012/13.....	46
Tabelle 14: Vergleich der über verschiedene Methoden bestimmten Konzentrationen der Vergleichsstandards .....	51
Tabelle 15: Maximale tolerierbare Abweichung der VOC-Konzentration für die Korrelation der Gaschromatographen mit dem PTRMS .....	52
Tabelle 16: Vergleich der über EC/OC und PTRMS bestimmten VOC-Startkonzentrationen...	56
Tabelle 17: Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion der Terpenoide mit OH in Luft (1 atm) bei $296 \pm 2$ K. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden sowohl aus der über die Kanisterinjektion(*) berechneten Änderung der VOC-Konzentration als auch über die vom PTRMS gemessene Konzentrationsänderung (**) ermittelt. Für die Geschwindigkeitskonstanten $k_{Lit.}$ , die unter Nutzung einer Referenzverbindung ermittelt wurden, sind diese Verbindungen angegeben...	60
Tabelle 18: Zusammenfassung aller für die Korrektur der VOC-Konzentrationen verwendeten Verlust- und Quellterme.....	65
Tabelle 19: Produktausbeuten der VOC-Oxidationsexperimente 2012 ohne *(3 ppb VOC, 400 ppt NO) und mit *(3ppb VOC, 100 ppt NO) vorheriger Ozonzugabe (50 ppb) .....	67

## Anhang

### Anhang A: Zusammensetzung der verwendeten Gasstandards

zertifizierter Multikomponentenstandard APEL-Riemer			
Verbindung	[VOC] in ppb	Verbindung	[VOC] in ppb
Ethan	302	1-Butanol	186
HFC-134a	91.5	Pentanal	242
Propan	200	Propylacetat	215
Butan	127	4-Methyl-2-pentanon	124
Acetaldehyd	553	Toluol	76.2
Methanol	1062	Octan	67.5
Pentan	98.8	Isobutylacetat	203
Ethanol	366	Butylacetat	197
Isopren	145	Hexanal	197
Propanal	265	Ethylbenzol	69.2
Aceton	262	m-Xylol	74
2-Propanol	244	Nonan	60.1
Methylacetat	530	o-Xylol	84
Hexan	94	$\alpha$ -Pinen	94.9
Methacrolein	213	Cyclohexanon	115.2
1-Propanol	288	Propylbenzol	65.6
Butanal	200	Sabinen	60.5
Methylvinylketon	203	Decan	56.8
Methylethylketon	188	$\beta$ -Pinen	97.4
Ethylacetat	233	Benzaldehyd	191.3
2-Butanol	172	Limonen	86.8
2-Methyl-3-buten-2-ol	207	Undecan	45.6
Benzol	97.7	Dodecan	43.1
Isopropylacetat	199	Tridecan	40.2
Heptan	78.1	Tetradecan	31.7
selbsthergestellter Einzelkomponentenstandard 1			
Verbindung	[VOC] in ppb	Verbindung	[VOC] in ppb
Benzol	217.4	$\alpha$ -Pinen	136.7
2-Methyl-3-buten-2-ol	212	Cyclohexan	187
selbsthergestellter Einzelkomponentenstandard 2			
Verbindung	[VOC] in ppb	Verbindung	[VOC] in ppb
Heptan	176.1	Limonen	150.2
Myrcen	96.2	Aceton	152.8
selbsthergestellter Einzelkomponentenstandard 3			
Verbindung	[VOC] in ppb	Verbindung	[VOC] in ppb
$\beta$ -Pinen	133.2	Aceton	102.3
Heptan	191.1		
selbsthergestellter Einzelkomponentenstandard 4			
Verbindung	[VOC] in ppb		
Limonen	4.9		

**Anhang B: Kanisterinjektionen**

Datum	VOC	berechn. Injektion in ppb	Variationskoeffizient der Doppelbestimmung in %
08.08.2012	Limonen	3.82	10.59
10.08.2012	Limonen	3.48	2.28
01.09.2012	Limonen	2.98	
	Limonen	2.97	
	Limonen	*	
09.08.2012	$\alpha$ -Pinen	4.16	0.47
11.08.2012	$\alpha$ -Pinen	4.32	1.20
30.08.2012	$\alpha$ -Pinen	2.51	
	$\alpha$ -Pinen	1.69	
	$\alpha$ -Pinen	1.70	
12.08.2012	$\beta$ -Pinen	4.34	1.31
15.08.2012	$\beta$ -Pinen	4.30	0.08
27.08.2012	$\beta$ -Pinen	2.79	0.42
	$\beta$ -Pinen	0.94	0.42
	$\beta$ -Pinen	0.95	0.42
16.08.2012	Myrcen	3.08	4.90
	Myrcen	2.07	4.90
22.08.2012	Myrcen	2.67	1.24
	Myrcen	1.79	1.24
10.08.2012	Myrcen	1.23	
	Myrcen	1.23	
	Myrcen	1.54	
	Myrcen	2.49	
	Myrcen	*	
18.08.2012	MBO	3.77	
	MBO	3.81	
	MBO	2.57	
23.08.2012	MBO	5.20	0.62
	MBO	2.84	0.51
	MBO	2.97	0.37
08.09.2012	MBO	3.45	0.03
	MBO	1.76	0.03
	MBO	2.57	0.03

## Anhang C: Ausbeuten der VOC-Oxidationsversuche 2012

Tag	VOC	Ozonzugabe	1. Injektion				2. Injektion				3. Injektion			
			Ausbeute Nopinon	Ausbeute Aceton	Ausbeute HCHO	Ausbeute Nopinon	Ausbeute Aceton	Ausbeute HCHO	Ausbeute Nopinon	Ausbeute Aceton	Ausbeute Nopinon	Ausbeute Aceton	Ausbeute HCHO	Ausbeute HCHO
08.08.2012	Limonen	-		0.00	0.39									
10.08.2012	Limonen	-		0.00	0.38									
01.09.2012	Limonen	x		0.00	0.31		0.00	0.36		0.00		0.00	0.41	
09.08.2012	$\alpha$ -Pinen	-		0.11	0.22									
11.08.2012	$\alpha$ -Pinen	-		0.17	0.22									
30.08.2012	$\alpha$ -Pinen	x		0.10	0.06		0.18	0.20		0.20		0.20	0.33	
12.08.2012	$\beta$ -Pinen	-	0.35	0.18	0.47									
15.08.2012	$\beta$ -Pinen	-	0.34	0.20	0.44									
27.08.2012	$\beta$ -Pinen	x	0.28	0.20	0.18	0.37	0.24	0.35	0.35	0.36	0.35	0.36	0.54	
16.08.2012	Myrcen	-		0.38	0.59		0.36	0.91						
22.08.2012	Myrcen	-		0.35	0.34		0.33	0.48						
10.09.2012	Myrcen	x												
18.08.2012	MBO	x		0.45	0.25		0.49	0.35		0.52		0.52	0.58	
23.08.2012	MBO	x		0.51	0.21		0.58	0.34		0.54		0.54	0.38	
08.09.2012	MBO	x		0.45			0.49			0.51		0.51		

## Anhang D: Myrcenmodell

### Reaktionen:

```

MYRCENE + OH --> RO2A
RO2A + NO --> MYRANO3
RO2A + NO --> ROA + NO2
ROA --> HO2 + 0.375*HCHO + 0.25*MYRAL + 0.5625*CH3COCH3 + 0.75*MYRAL2
MYRAL + OH --> RO2B
MYRAL2 + OH --> RO2E
RO2E + NO --> ROE + NO2
RO2B + NO --> ROB + NO2
RO2E + NO --> ROENO3
RO2B + NO --> ROBNO3
ROB --> HO2 + MYRALDEG
ROE --> HO2 + MYRALDEG
MYRCENE + O3 --> MYROOA
MYROOA --> 0.63*OH + 0.26*HCHO + 0.60*MYRAL + 0.25*CH3COCH3 + 0.19*ACETOL
MYRAL + O3 --> MYRALOOA
MYRALDEG + OH --> RO2D
RO2D + NO --> ROD + NO2
ROD --> MYRDEG_3_gen + HO2
RO2F + NO --> ROF + NO2
RO2G + NO --> ROG + NO2
ROF --> MYRALDEG + HO2
ROG --> MYRALDEG + HO2
RO2L + NO --> ROL + NO2
ROL --> MYRDEG_3_gen + HO2

```

; die Verdünnung der Substanzen in SAPHIR wird durch die Reaktion aller Spezies mit der hypothetischen Verbindung DIL berücksichtigt

```

MYRCENE + DIL -->
RO2A + DIL -->
MYRANO3 + DIL -->
ROA + DIL -->
MYRAL + DIL -->
RO2B + DIL -->
MYRALDEG + DIL -->
MYROOA + DIL -->
MYRALOOA + DIL -->
ACETOL + DIL -->
RO2D + DIL -->
ROD + DIL -->
MYRAL2 + DIL -->
RO2E + DIL -->
ROE + DIL -->
ROENO3 + DIL -->
ROBNO3 + DIL -->
RODNO3 + DIL -->
ROF + DIL -->

```

ROG + DIL -->  
 ROL + DIL -->  
 ROK + DIL -->  
 RO2F + DIL -->  
 RO2G + DIL -->  
 RO2L + DIL -->  
 RO2K + DIL -->  
 RO2J + DIL -->  
 MYRALDEG2 + DIL -->

### Geschwindigkeitskonstanten

```

; Atkinson et al. 1986
k[MYRCENE+OH-->RO2A]=CONST(2.10D-10)
k[RO2A+NO-->MYRANO3]=CONST(KRO2NO*0.20)
k[ RO2A+NO-->ROA+NO2]=CONST(KRO2NO*0.80)
k[ROA-->HO2+0.375*HCHO+0.25*MYRAL+0.5625*CH3COCH3+0.75*MYRAL2]=CONST(KDEC)
; Baker et al. 2004
k[MYRAL+OH-->RO2B]=CONST(1.55D-10)
k[MYRAL2+OH-->RO2E]=CONST(0.70D-10)
k[RO2B+NO-->ROB+NO2]=CONST(KRO2NO*0.80)
k[RO2E+NO-->ROE+NO2]=CONST(KRO2NO*0.80)
k[RO2B+NO-->ROBNO3]=CONST(KRO2NO*0.20)
k[RO2E+NO-->ROENO3]=CONST(KRO2NO*0.20)
k[ROE-->HO2+MYRALDEG]=CONST(KDEC)
k[ROB-->HO2+MYRALDEG]=CONST(KDEC)
; Kim et al. 2011
k[MYRCENE+O3-->MYROOA]=CONST(2.21D-15*EXP(-520/(T)))
k[MYRAL+O3-->MYRALOOA]=CONST(1.46D-17)
k[MYROOA->0.63*OH+0.26*HCHO+0.60*MYRAL+0.25*CH3COCH3+0.19*ACETOL]=CONST(KDEC)
k[MYRALDEG+OH-->RO2D]=CONST(5.00D-11)
k[RO2D+NO-->ROD+NO2]=CONST(KRO2NO)
k[ROD-->HO2]=CONST(KDEC)
k[RO2F + NO --> ROF + NO2]=CONST(KRO2NO)
k[RO2G + NO --> ROG + NO2]=CONST(KRO2NO)
k[ROF --> MYRALDEG + HO2]=CONST(KDEC)
k[ROG --> MYRALDEG + HO2]=CONST(KDEC)
k[RO2L + NO --> ROL + NO2]=CONST(KRO2NO)
k[ROL --> MYRALDEG2 + HO2]=CONST(KDEC)
k[MYRCENE + DIL --> ] = CONST(DILUTE)
k[RO2A + DIL --> ] = CONST(DILUTE)
k[MYRANO3 + DIL --> ] = CONST(DILUTE)
k[ROA + DIL --> ] = CONST(DILUTE)
k[MYRAL + DIL --> ] = CONST(DILUTE)
k[RO2B + DIL --> ] = CONST(DILUTE)
k[MYRALDEG + DIL --> ] = CONST(DILUTE)
k[MYROOA + DIL --> ] = CONST(DILUTE)
k[MYRALOOA + DIL --> ] = CONST(DILUTE)
k[ACETOL + DIL --> ] = CONST(DILUTE)

```



```

k[RO2D + DIL --> ] = CONST(DILUTE)
k[ROD + DIL --> ] = CONST(DILUTE)
k[MYRAL2 + DIL --> ] = CONST(DILUTE)
k[ROE2 + DIL --> ] = CONST(DILUTE)
k[ROE + DIL --> ] = CONST(DILUTE)
k[ROENO3 + DIL --> ] = CONST(DILUTE)
k[ROBNO3 + DIL --> ] = CONST(DILUTE)
k[RODNO3 + DIL --> ] = CONST(DILUTE)
k[ROF + DIL --> ] = CONST(DILUTE)
k[ROG + DIL --> ] = CONST(DILUTE)
k[ROL + DIL --> ] = CONST(DILUTE)
k[ROK + DIL --> ] = CONST(DILUTE)
k[RO2F + DIL --> ] = CONST(DILUTE)
k[RO2G + DIL --> ] = CONST(DILUTE)
k[RO2L + DIL --> ] = CONST(DILUTE)
k[RO2K + DIL --> ] = CONST(DILUTE)
k[RO2J + DIL --> ] = CONST(DILUTE)
k[MYRALDEG2 + DIL --> ] = CONST(DILUTE)

```

### RO<sub>2</sub>-Radikale:

;RO<sub>2</sub>-Radikale aus MCM 3.2 für Acetaldehyd, Aceton, Formaldehyd

```

RO2_ZEROSAPHIR = CONST(0.0 + CH3O2 + CH3CO3 + HCOCH2O2 + C2H5CO3 + C2H5O2 + ETHENO3O2
+      HOCH2CH2O2 + PRONO3AO2 + PRONO3BO2 + HYPROPO2 + IPROPOLO2 +      BU1ENO3O2 +
C43NO34O2 + HO3C4O2 + NBUTOLAO2 + CH3COCH2O2 + MEKAO2      + MEKBO2 + MEKCO2 + HCOCO3
+ HOCH2CO3 + NO3CH2CO3 + PRNO3CO3 +      CH3CHOHCO3 + CO3C4NO3O2 + HO3C3CO3 +
HO1CO3C4O2 + CO2C3CO3 +      BIACETO2 + HOC2H4CO3)

```

;über LIF messbare RO<sub>2</sub>-Radikale aus MCM 3.2 für Acetaldehyd, Aceton, Formaldehyd

```

RO2M_ZEROSAPHIR = CONST(0.0 + CH3O2 + HCOCH2O2 + C2H5O2 + ETHENO3O2 +      HOCH2CH2O2
+ PRONO3AO2 + PRONO3BO2 + HYPROPO2 + IPROPOLO2 +      BU1ENO3O2 + C43NO34O2 + HO3C4O2
+ NBUTOLAO2 + MEKAO2      + HCOCO3 + HOCH2CO3 + CH3CHOHCO3 + HO3C3CO3 )

```

;RO<sub>2</sub>-Radikale Myrcenmodell

```

RO2 = CONST(0.0 + RO2A + RO2B + RO2C + RO2D + RO2E + RO2F + RO2G + RO2K +
RO2L + RO2J + RO2P + RO2_ZEROSAPHIR)

```

; über LIF messbare RO<sub>2</sub>-Radikale Myrcenmodell

```

RO2M = CONST(0.0 + RO2A + RO2B + RO2C + RO2D + RO2E + RO2F + RO2G + RO2K +
RO2L + RO2J + RO2P + RO2_ZEROSAPHIR)

```

;RO<sub>2</sub>-Interferenz HO<sub>2</sub>-Kanal LIF

```

RO2IHox = CONST(0.0 + HO2 + 0.15*CH3O2 + 0.25*RO2A)

```

## **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen all den Menschen zu danken, ohne deren Hilfe diese Arbeit so nicht möglich gewesen wäre.

Mein besonderer Dank gilt:

meinem Doktorvater PD Dr. Andreas Hofzumahaus für die Betreuung der Doktorarbeit und die Übernahme des Referats,

Prof. Dr. Andreas Wahner für die Übernahme des Koreferats und die Möglichkeit die Arbeit am Institut für Energie- und Klimaforschung Troposphäre (IEK-8) anzufertigen,

Dr. Hendrik Fuchs und Dr. Franz Rohrer für die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen und die Hilfe bei der numerischen Simulation der Experimente,

Dr. Robert Wegener für seine bereichernden Ideen und die Unterstützung bei der Programmierung mit IDL,

dem gesamten SAPHIR-Team, das durch seine unermüdliche Arbeit dafür gesorgt hat, dass wir jeden sonnigen Tag, selbst am Wochenende, für ein Experiment nutzen konnten,

Dr. Thomas Mentel für das Korrekturlesen der Arbeit,

Dr. Julia Jäger, Dr. Sascha Nehr und Dr. Sebastian Gomm, die meine Promotionszeit auch abseits des Labors zu einer wunderbaren Zeit gemacht haben,

und nicht zuletzt meinen Eltern, die mich während des Studiums und der Promotion immer unterstützt haben.

## Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen-, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde.

Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von PD Dr. Andreas Hofzumahaus betreut worden.

Es liegen keine Teilpublikationen vor.

Ich versichere, dass ich alle Angaben wahrheitsgemäß nach besten Wissen und Gewissen gemacht habe und verpflichte mich, jedmögliche, die obigen Angaben betreffenden Veränderungen, dem Dekanat unverzüglich mitzuteilen.

Köln, 13.02.2014

---

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

---

Name: Martin Kaminski

Geburtsdatum: 28.12.1985

Geburtsort: Magdeburg, Deutschland

Nationalität: deutsch

## Schul- und Berufsbildung

---

10.2010 - 04.2014    Doktorarbeit am Institut für Energie- und Klimaforschung  
Troposphäre (IEK-8), Forschungszentrum Jülich

- Titel der Doktorarbeit:

„Untersuchung des photochemischen Terpenoidabbaus in  
der Atmosphärensimulationskammer SAPHIR“

10.2005 - 09.2010    Studium der Chemie an der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg

- Abschluss des Hauptstudiums als Diplomchemiker  
Titel der Diplomarbeit:

*„Untersuchungen zum Abbau von ausgewählten Pestizi-  
den in kontaminierten Wässern mit Hilfe des Biocom-  
poundverfahrens“*

- Hauptstudium Vertiefungsrichtung Umweltchemie und  
Umweltanalytik

08.1996- 04.2005    Norbertusgymnasium Magdeburg mit dem Abschluss  
der Allgemeinen Hochschulreife



Band / Volume 205

**Airborne VOC measurements on board the Zeppelin NT during the PEGASOS campaigns in 2012 deploying the improved Fast-GC-MSD System**

J. Jäger (2014), VIII, 182 pp

ISBN: 978-3-89336-936-2

Band / Volume 206

**Pulvermetallurgische Funktionsbauteile aus NiTi- und NiTi-X Legierungspulvern**

M. Bitzer (2014), III, 144 pp

ISBN: 978-3-89336-937-9

Band / Volume 207

**Zinkoxid: Einfluss von Dotierung und Legierungen auf elektro-optische Eigenschaften, auf das Ätzverhalten und auf die Tempernachbehandlung**

M. Warzecha (2014), 8, vii, 170 pp

ISBN: 978-3-89336-938-6

Band / Volume 208

**SGSreco - Radiologische Charakterisierung von Abfallfässern durch Segmentierte  $\gamma$ -Scan Messungen**

T. H. Krings (2014), ix, 181, XI

ISBN: 978-3-89336-945-4

Band / Volume 209

**Kühlkonzepte für Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen-Stacks**

J. Supra (2014), III, 191 pp

ISBN: 978-3-89336-946-1

Band / Volume 210

**Eigenschaften des Phosphorsäure-Polybenzimidazol-Systems in Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen**

A. Majerus (2014), viii, 141 pp

ISBN: 978-3-89336-947-8

Band / Volume 211

**Study on the Complex Li-N-H Hydrogen Storage System**

L. Du (2014), I, 132 pp

ISBN: 978-3-89336-952-2

Band / Volume 212

**Transport and Retention of Stabilized Silver Nanoparticles in Porous Media**

Y. Liang (2014), IV, 109 pp

ISBN: 978-3-89336-957-7

Band / Volume 213

**Effizienzoptimierte CO<sub>2</sub>-Abtrennung in IGCC-Kraftwerken  
mittels Wassergas-Shift-Membranreaktoren**

S. T. Schiebahn (2014), XXII, 203 pp

ISBN: 978-3-89336-958-4

Band / Volume 214

**Lebensdauer und Schädigungsentwicklung martensitischer Stähle für  
Niederdruck-Dampfturbinenschaufeln bei Ermüdungsbeanspruchung  
im VHCF-Bereich**

S. Kovacs (2014), IV, 140 pp

ISBN: 978-3-89336-959-1

Band / Volume 215

**Micro- and Macro- Mechanical Testing of Transparent MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel**

O. Tokariev (2014), X, 99 pp

ISBN: 978-3-89336-960-7

Band / Volume 216

**Potentiale des Strommanagements zur Reduzierung  
des spezifischen Energiebedarfs von Pkw**

T. Grube (2014), IX, 255 pp

ISBN: 978-3-89336-961-4

Band / Volume 217

**Transmutation von Transuranen in einem gasgekühlten  
beschleunigergetriebenen System**

K. H. Biß (2014), IV, 157 pp

ISBN: 978-3-89336-964-5

Band / Volume 218

**Untersuchung des photochemischen Terpenoidabbaus  
in der Atmosphärensimulationskammer SAPHIR**

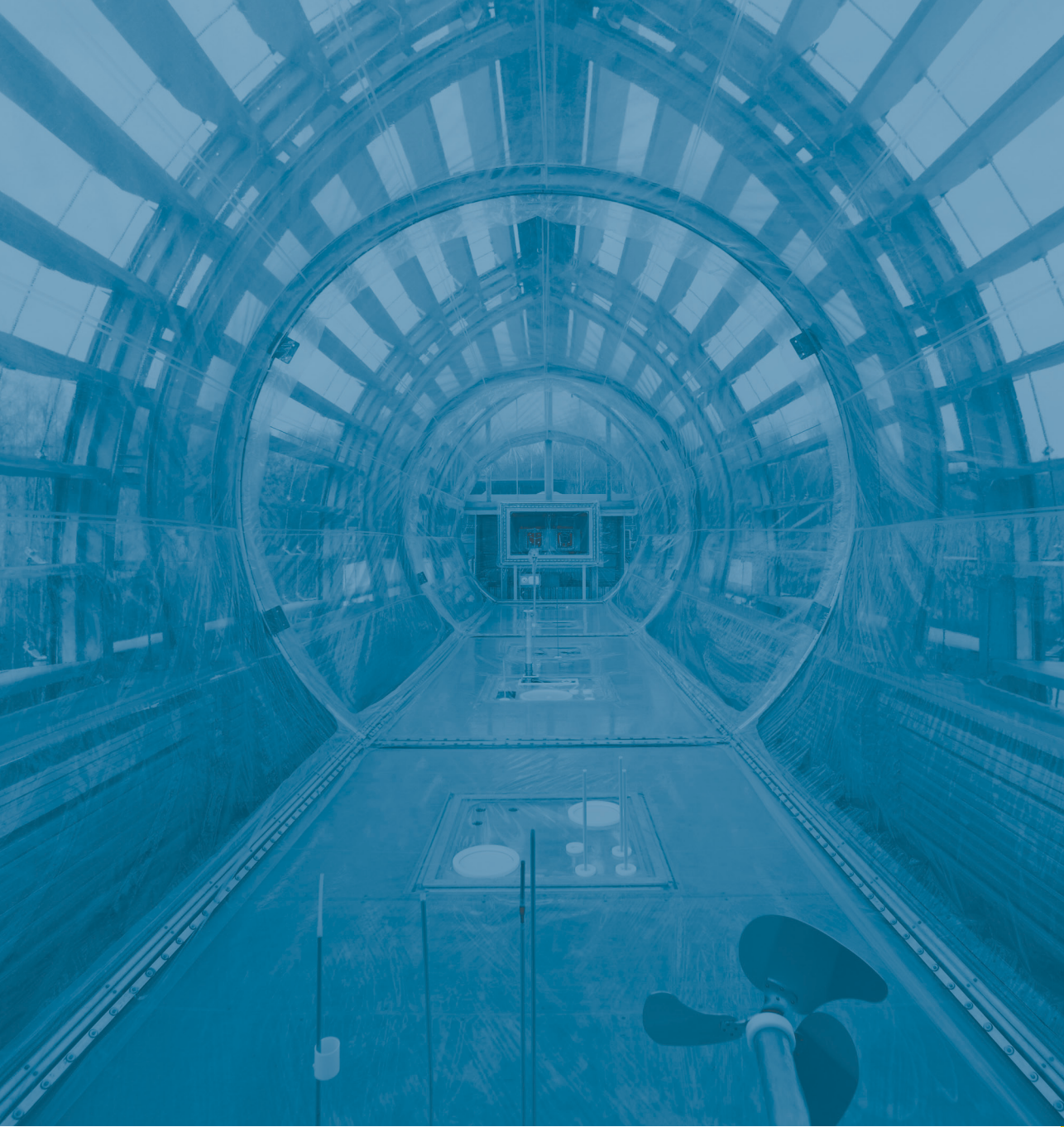
M. Kaminski (2014), 148, VI pp

ISBN: 978-3-89336-967-6

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter  
<http://www.zb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>







**Energie & Umwelt / Energy & Environment**  
**Band / Volume 218**  
**ISBN 978-3-89336-967-6**